Investeşte în oameni!
FONDUL SOCIAL EUROPEAN
Programul Operațional Sectorial pentru Dezvoltarea Resurselor Umane 2007 – 2013
Axa prioritară: 1 Educația şi formarea profesională în sprijinul creşterii economice şi dezvoltării societății bazate pe cunoaştere
Domeniul major de intervenție: 1.3 „Dezvoltarea resurselor umane în educație şi formare profesională"
Titlul proiectului: Privim către viitor - Formarea profesională a cadrelor didactice pentru utilizarea resurselor informatice moderne în predarea eficientă a chimiei – **e-Chimie**
Număr de identificare contract: POSDRU/87/1.3/S/61839
Beneficiar: Universitatea 'Politehnica' din Bucureşti

Privim către viitor

Formarea profesională a cadrelor didactice pentru utilizarea resurselor informatice moderne în predarea eficientă a chimiei

PROBLEME DE CHIMIE ORGANICĂ

AUTOR: IOSIF SCHIKETANZ

Cuprins

	Enunțuri	Rezolvări
Cap.1: Determinarea formulelor substanțelor organice	2	127
Cap.2: Izomeri, izomerie. Nomenclatură. Nesaturare echivalentă	7	133
Cap.3: Alcani	15	145
Cap.4: Alchene şi diene	21	148
Cap.5: Alchine	35	157
Cap.6: Benzenul. Hidrocarburi aromatice	41	162
Cap.7: Compuşi halogenați	50	170
Cap.8: Compuşi hidroxilici (alcooli, fenoli)	57	175
Cap.9: Compuşi organici cu azot	67	182
Cap.10: Compuşi carbonilici	75	193
Cap.11: Acizi carboxilici	84	203
Cap.12: Derivați funcționali ai acizilor carboxilici	93	213
Cap.13: izomerie optică	102	229
Cap.14: Zaharide	109	235
Cap.15: Aminoacizi	115	243
Cap.16: Diverse	123	249

Cap.1 Determinarea formulelor substanțelor organice

Etapele care se parcurg pentru a ajunge la formula unei substanțe sunt următoarele:

1. Obținerea, izolarea şi purificarea substanțelor organice:
   - Principalele surse din care se obțin compuşii organici sunt:
     1. Resursele naturale (cărbune, petrol, gaze naturale, animale, plante)
     2. Sinteza organică din laborator şi industrie.
   - Purificarea urmăreşte să se ajungă la o substanță pură adică o substanță care să conțină o singură specie de molecule. Pentru realizarea acestui obiectiv se apelează la diverse operații fizice ca: distilare, cristalizare, sublimare, extracție, cromatografie. Caracterizarea substanțelor pure se face prin măsurarea constantelor fizice caracteristice fiecăreia dintre ele. Câteva constante fizice sunt: punctul de fierbere (*p.f.*), punctul de topire (*p.t.*), densitate, solubilitate, indice de refracție.
   - Pentru o caracterizare cât mai completă se înregistrează spectrul infraroşu (IR), spectrul vizibil şi ultraviolet (UV) precum şi spectrele de rezonanță magnetică nucleară (RMN). Datele respective pentru substanțele organice cunoscute până în prezent se găsesc în cataloage.

Pentru a ajunge apoi la formula chimică se parcurg următoarele etape:

2. Analiza elementală (elementară) calitativă prin care se stabileşte natura elementelor care compun substanța.

3. Analiza elementală (elementară) cantitativă prin care se stabileşte cantitatea din fiecare element care intră în compoziția substanței.

Compoziția unei substanțe

a) exprimată în % de masă: reprezintă cantitatea în grame din elementul respectiv care se găseşte în 100 g substanță;
b) exprimată printr-un raport de masă

ex. C : H : O = 6 : 1 : 8……..15 g substanță conțin câte 6 g carbon, 1 gram hidrogen şi 8 grame oxigen.

4. Formula brută (empirică) FB, reprezintă raportul minim de combinare al atomilor; acest raport se determină prin operații matematice simple folosind rezultatele de la analiza elementală cantitativă.
   Pentru a calcula numărul de atomi se foloseşte relația:

$$\text{nr. atomi gr.} = \frac{\text{masa g}}{\text{masa atomica g}} = \frac{\text{m}}{\text{A}}$$

5. Formula moleculară FM: arată numărul de atomi din fiecare element care intră în compoziția substanței. Între formula moleculară şi cea brută este relația:

   $FM = (FB)_n$ unde n = 1,2,3…..

   Pentru determinarea lui n trebuie să se cunoască masa moleculară a substanței.

6. Formula structurală (de constituție): arată modul de legare al atomilor în cadrul moleculelor. Două sau mai multe substanțe care au aceeaşi formulă moleculară dar diferă prin formula de structură sunt izomere. Fenomenul poartă numele de izomerie.

7. Formula spațială (stereochimică): arată aşezarea spațială a atomilor în moleculă. Izomerii spațiali sau stereoizomerii sunt de două tipuri:
   - izomeri geometrici
   - izomeri optici

Probleme

1.1. Calculați compoziția procentuală a următorilor compuşi:

a) butan	C_4H_{10};	k) freon	CF_2Cl_2;
b) pentan	C_5H_{12};	l) alcool etilic	C_2H_6O;
c) izobutenă	C_4H_8;	m) glicerina	$C_3H_8O_3$;
d) ciclohexenă	C_6H_{10};	n) nitrobenzen	$C_6H_5NO_2$;
e) stiren	C_8H_8;	o) acetonă	C_3H_6O;
f) izopren	C_5H_8;	p) acid acetic	$C_2H_4O_2$;
g) toluen	C_7H_8;	r) acid adipic	$C_6H_{10}O_4$;
h) naftalină	$C_{10}H_8$;	s) acid salicilic	$C_7H_6O_3$;
i) cloroform	$CHCl_3$;	t) glucoză	$C_6H_{12}O_6$;
j) clorură de vinil	C_2H_3Cl;	u) zaharoză	$C_{12}H_{22}O_{11}$.

1.2. Stabiliți procentul fiecărui element din următoarele substanțe:

a) aspirină $C_9H_8O_4$;
b) morfină $C_{17}H_{19}NO_3$;
c) licopină (colorantul din pătlăgelele roşii) $C_{40}H_{56}$;
d) nicotină (alcaloidul din tutun) $C_{10}H_{14}N_2$.

1.3. Determinați formulele de calcul pentru procentul fiecărui element din următoarele clase de compuşi organici:

a) hidrocarburi saturate aciclice (alcani) C_nH_{2n+2};
b) hidrocarburi nesaturate aciclice cu dublă legătură (alchene) C_nH_{2n}, $n \geq 2$;

c) hidrocarburi nesaturate aciclice cu triplă legătură (alchine) C_nH_{2n-2}, $n \geq 2$;

d) hidrocarburi aromatice (benzenul şi omologi) C_nH_{2n-6}, $n \geq 6$;

e) derivați diclorurați aciclici saturați $C_nH_{2n}Cl_2$;

f) alcooli monohidroxilici aciclici saturați $C_nH_{2n+2}O$;

g) monoamine $C_nH_{2n+3}N$;

h) compuşi carbonilici $C_nH_{2n}O$;

i) acizi carboxilici $C_nH_{2n}O_2$.

1.4. Determinați formula brută (empirică) a compuşilor de le problema 1 şi problema 2.

1.5. Scrieți formula brută (empirică) a primilor 6 termeni din fiecare serie de compuşi de la problema 3.

1.6. Calculați formula brută a compuşilor următori:

A: 92,31% C; 7,69% H

B: 29,81% C; 6,21% H; 44,10% Cl

C: 48,65% C; 13,51% H; 37,84% N.

1.7. Determinați formula brută şi formula moleculară din rezultatele obținute la combustie:

Compusul	cantitate mg	CO_2 mg	H_2O mg	masă moleculară g/mol
A	5,17	10,32	4,23	88
B	6,51	20,47	8,36	84
C	6,00	8,80	3,60	60
D Hidrocarbură	3,80	13,20	–	76

1.8. Analiza elementală a citralului (compusul cu miros de lămâie) indică un conținut de 78,95% carbon şi 10,53% hidrogen. Care este formula brută a citralului? Determinați formula moleculară a acestui compus dacă masa molară este 152 g/mol.

1.9. O probă de squalen izolat din uleiul de rechin a fost supusă combustiei. Astfel, din 8,00 mg compus s-au obținut 25,6 mg CO_2 şi 8,75 mg H_2O. Calculați formula brută şi formula moleculară a squalenului dacă masa molară a acestui compus este 410 g/mol.

1.10. Principalul component al uleiului de terebentină izolat din răşina de pin este α-pinenul, o hidrocarbură cu masa molară 136 g/mol şi un conținut de 88,23% carbon. Care este formula brută şi moleculară a α-pinenului?

1.11. Jasmona este compusul odorant izolat din florile de iasomie. Compoziția procentuală a acestui compus cu masa molară 164 g/mol este 80,49% C şi 9,76% H. Calculați formula brută şi moleculară a acestui compus.

1.12. Prin analiză elementală cantitativă s-au obținut pornind de la 10,6 mg compus necunoscut 26,4 mg CO_2, 5,4 mg H_2O şi 2,24 ml (c.n) N_2. Care este formula brută şi moleculară a compusului dacă masa molară este 53 g/mol?

1.13. Hormonul insulina (care reglează concentrația glucozei în sânge) conține 3,4% sulf. Care este masa moleculară minimă a insulinei? Masa molară determinată experimental este 5734 g/mol; câți atomi de sulf conține această substanță?

1.14. Compusul AZT sub formă de trifosfat este un antimetabolit HIV (virusul HIV produce SIDA). Acest compus conține alături de carbon şi hidrogen

încă trei elemente şi anume: oxigen (42,83%), azot (13,38%) şi fosfor (17,78%). Care este formula moleculară a AZT-ului ştiind că în această moleculă sunt 26 de atomi de carbon şi hidrogen în raportul 5/8.

1.15. Hemoglobina, colorantul roşu al sângelui conține o proteină globina şi colorantul propiu-zis hemul, cu masa molară 616 g/mol şi compoziția 66,23% C, 5,19% H, 9,1% N, 9,1% Fe. Din câți atomi este compusă molecula acestui colorant?

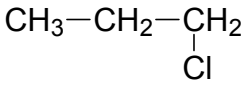
Cap.2 Izomeri, izomerie

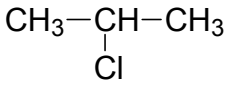
Compuşii care au aceeaşi formulă moleculară dar structură diferită se numesc izomeri de structură sau izomeri de constituție.
Prin structură se înțelege modul de legare al atomilor într-o moleculă (conectivitate). Principalele tipuri de izomerie de structură sunt:

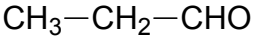
1. Izomerie de catenă, izomerii pot avea catenă normală (neramificată) sau catenă ramificată;
   ex: $CH_3-CH_2-CH_2-CH_3$ *n*-butan
   $CH_3-CH(CH_3)-CH_3$ izobutan

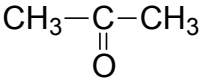
2. Izomeria de poziție, izomerii diferă prin poziția grupei funcționale. Grupa funcțională (sau funcțiunea chimică) este alcătuită dintr-un atom sau un grup de atomi şi are o comportare chimică, caracteristică.

   $CH_2=CH-CH_2-CH_3$ 1-butenă
   $CH_3-CH=CH-CH_3$ 2-butenă

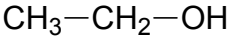
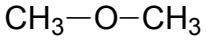

1-cloropropan

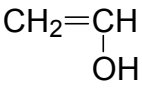
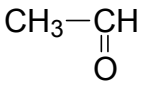
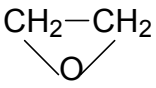

2-cloropropan


aldehidã propionicã


acetonã

3. <u>Izomeri de funcțiune</u>, diferă prin funcțiunea chimică pe care o conțin ex:

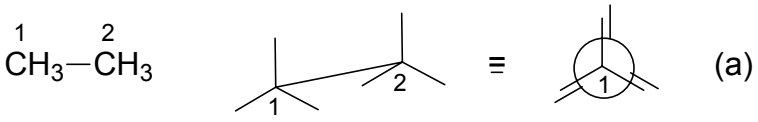
- C_2H_6O  alcool etilic  dimetileter

- C_2H_4O  alcool vinilic  acetaldehidã *  etilenoxid

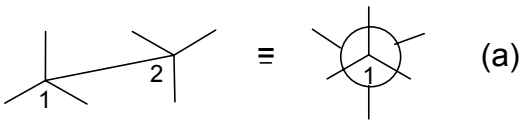
* Relația de izomerie alcool vinilic – acetaldehidă poartă numele particular de tautomerie (cei doi izomeri diferă prin poziția unui atom de hidrogen şi a unei duble legături).

O altă grupă de izomeri o reprezintă stereoizomerii, izomeri care au aceeaşi structură dar diferă prin aşezarea spațială a atomilor (geometrie diferită). Din acest punct de vedere distingem:

<u>Izomeri de conformație</u>. Datorită rotației libere în jurul legăturii simple C–C atomii pot avea aşezări spațiale diferite numite conformații. Conformațiile nu pot fi izolate deoarece trec rapid una în alta. Ca exemplu molecula de stan poate avea două conformații diferire numite conformație eclipsată şi conformație intercalată:



Conformație eclipsată (atomii de hidrogen de la atomul C_1 acoperă pe cei de la atomul C_2)



Conformație intercalată (atomii de hidrogen de la atomul C_1 sunt situați între atomii de hidrogen de la C_2, atomul C_2 rotit cu 60° față de C_1)

a) formula de proiecție Newman: molecula este privită de-a lungul legăturii C–C, substituenții de la atomul de carbon C_1 sunt desenați cu valențele până în centrul cercului iar cei de la atomul de carbon din spate C_2 sunt desenați până la cerc.

Izomeri de configurație: configurația reprezintă aşezarea spațială a substituenților în jurul atomului de carbon al unei duble legături sau în jurul unui atom de carbon asimetric (carbon chiral , cheir = mână în greceşte). Atomul de carbon asimetric este atomul de carbon substituit cu patru substituenți diferiți. Izomerii de configurație se împart în două grupe:

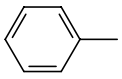
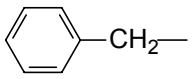
- izomeri geometrici (sau etilenici, vezi alchene)
- izomeri optici.

Nomenclatura compuşilor organici este reglementată de o convenție internațională IUPAC şi are la bază următoarele reguli:

1. se alege catena cea mai lungă (catena principală);

2. se numerotează catena principală astfel ca ramificațiile (catenele secundare) să aibă cele mai mici numere posibile;
3. o grupă funcțională aflată pe catena principală trebuie numerotată cu cel mai mic număr posibil.

Denumirea radicalilor organici mai des întâlniți:

hidrocarbura		radicalul		
CH_4	metan	CH_3- metil	$CH_2<$ metilen	
C_2H_6	etan	CH_3-CH_2- etil	$CH_3-CH<$ etiliden	$-CH_2-CH_2-$ etilen
C_3H_8	propan	$CH_3-CH_2-CH_2-$ propil	$CH_3-CH(-)-CH_3$ izopropil	
n-C_4H_{10}	*n*-butan	$CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-$ 1-butil	$CH_3-CH_2-CH(-)-CH_3$ 2-butil	
i-C_4H_{10}	izobutan	$CH_3-CH(-CH_3)-CH_2-$ izobutil	$CH_3-C(-CH_3)(-CH_3)-$ *t*-butil	
C_2H_4	etena	$CH_2=CH-$	vinil	
C_3H_6	propena	$CH_2=CH-CH_2-$	alil	
C_6H_6	benzen		fenil	
C_7H_8	toluen		benzil	

Nesaturarea echivalentă (NE)

- Hidrocarburile saturate aciclice conțin numărul maxim de atomi de hidrogen.
- Hidrocarburile ciclice şi cele nesaturate conțin un număr mai mic de atomi de hidrogen. Prin formarea unui ciclu sau a unei duble legături se pierd doi atomi de hidrogen, nesaturarea echivalentă (NE) este 1. O nesaturare echivalentă NE = 2 înseamnă un conținut cu patru atomi de hidrogen mai mic ca la o hidrocarbură saturată aciclică.
  Această NE = 2 este dată de prezența a:
  - două duble legături
  - o triplă legătură
  - o dublă legătură şi un ciclu
  - două cicluri.
- Hidrocarburile aromatice, benzenul şi omologii lui, vezi formula Kekulé are NE = 4 (un ciclu şi 3 duble legături)
- La derivații halogenați, atomii de halogen monovalenți se înlocuiesc cu hidrogen şi formula rezultată se compară tot cu cea a hidrocarburilor saturate aciclice.

  Ex: $CH_2Cl_2 \Leftrightarrow CH_4$ NE = 0

  $C_2HCl_3 \Leftrightarrow C_2H_4$ față de C_2H_6 NE = 1

  $C_6H_5Cl \Leftrightarrow C_6H_6$ față de C_6H_{14} NE = 4

- La compuşii organici cu oxigen pentru determinarea nesaturării echivalente atomul de oxigen se neglijează (introducerea oxigenului bivalent nu modifică numărul atomilor de hidrogen dintr-un compus organic).

  Ex: etanol $C_2H_5–OH \Leftrightarrow C_2H_6$ NE = 0

  acetaldehidă $CH_3–CHO \Leftrightarrow C_2H_4$ față de C_2H_6 NE = 1

  acid oxalic $C_2H_2O_4 \Leftrightarrow C_2H_2$ față de C_2H_6 NE = 2
  (dublă legătură C=O)

  ciclohexanonă $C_6H_{10}O \Leftrightarrow C_6H_{10}$ față de C_6H_{14} NE = 2
  (are ciclu şi o leg. C=O)

- La compuşii organici cu azot pentru determinarea nesaturării echivalente se elimină:
  - un atom de azot şi un atom de hidrogen
  - doi atomi de azot şi doi atomi de hidrogen, etc.

  (Atomul de azot trivalent introduce un atom de hidrogen suplimentar ex: CH_4 şi $CH_3–NH_2$)

După ce s-a făcut operația de mai sus formula rămasă se compară cu cea a hidrocarburilor saturate aciclice.

Ex: dietilamina $(CH_3CH_2)_2NH \Leftrightarrow C_4H_{10}$ NE = 0

anilina $C_6H_5–NH_2 \Leftrightarrow C_6H_6$ NE = 4 (ciclu benzenic)

acrilonitrilul $CH_3–CN \Leftrightarrow C_2H_2$ NE = 2 (triplă legătură)

cianul $(CN)_2 \Leftrightarrow C_2H_{-2}$ față de C_2H_6 NE = 4 (două triple legături)

nitrobenzenul $C_6H_5NO_2 \Leftrightarrow C_6H_4$ față de C_6H_{14} NE = 5 (ciclu benzenic şi dublă legătură N=O)

Formula de calcul a nesaturării echivalente:

$$NE = \frac{\sum_i n_i (v_i - 2) + 2}{2}$$

n_i = numărul de atomi ai elementului i

v_i = valența elementului i

Exemple: 1) C_4H_5Cl 2) $C_6H_5NO_2$

1. a) $C_4H_5Cl \equiv C_4H_6$ față de C_4H_{10} compusul are cu patru atomi de hidrogen mai puțin NE = 2

   b) calcul aplicând formula:

$$NE = \frac{4(4-2)+5(1-2)+1(1-2)+2}{2} = \frac{8-5-1+2}{2} = \frac{4}{2} = 2$$

2) a) $C_6H_5 - NO_2 \equiv C_6H_5N \equiv C_6H_4$ față de C_6H_{14} compusul are cu zece atomi de hidrogen mai puțin NE = 5

b) aplicând formula:

$$NE = \frac{6(4-2)+5(1-2)+1(3-2)+2(2-2)+2}{2} = \frac{12-5+1+2}{2} = \frac{10}{2} = 5$$

Probleme

2.1. Scrieți formule de structură ale izomerilor corespunzători următoarelor formule moleculare:

a) C_5H_{12}

b) C_5H_{10} – alchene

c) C_5H_8 – alchine

d) C_5H_8 – diene

Denumiți fiecare compus, precizați tipul de izomerie.

2.2. Scrieți şi denumiți compuşii izomeri cu următoarele formule moleculare:

a) $C_5H_{11}Cl$;

b) $C_5H_{12}O$ alcooli;

c) $C_5H_{12}O$ eteri.

Marcați atomii de carbon asimetrici (chirali).

2.3. Scrieți şi denumiți compuşii izomeri cu formula moleculară $C_5H_{10}O$. Grupa funcțională carbonil este $>C=O$.

2.4...Scrieți formulele de structură ale acizilor carboxilici izomeri cu formula moleculară $C_5H_{10}O_2$. Grupa carboxil are structura $-C(=O)-O-H$ Denumiți izomerii respectivi.

2.5. Scrieți aminele izomere cu formula moleculară $C_5H_{13}N$.

2.6. Pentru formula moleculară C_5H_{10} scrieți formulele structurale ale cicloalcanilor izomeri. Precizați tipul de izomerie.

2.7. Determinați NE a următorilor compuşi:

a) izopren C_5H_8 (monomerul din care se obține cauciucul natural)

b) α - pinenul $C_{10}H_{16}$ (componentă a uleiului de terebentină)

c) squalenul $C_{30}H_{50}$ (componentă a uleiului de ficat de rechin)

d) hidrocarbura Nenițescu $C_{10}H_{10}$

e) naftalina $C_{10}H_8$ (din gudronul de cărbune)

f) cloroprenul C_4H_5Cl (monomer pentru cauciuc)

g) hexaclorociclohexanul (HCH) $C_6H_6Cl_6$ (insecticid)

h) glicerina $C_3H_8O_3$ (pentru produse cosmetice şi pentru "nitroglicerină")

i) colesterolul $C_{27}H_{46}O$ (creierul conține 17% colesterol)

j) camforul $C_{10}H_{16}O$ (din lemnul arborelui de camfor cinnamomum camphora)

k) vitamina A $C_{20}H_{30}O$ (implicată în procesul vederii)

l) acidul adipic $C_6H_{10}O_4$ (o componentă la sinteza nailonului)

m) azobenzenul $C_{12}H_{10}N_2$ (molecula de bază a unei clase de coloranți)

n) protoporfirina $C_{34}H_{34}N_4O_4$ (o combinație care împreună cu ionul Fe (II) formează hemul, componentă a colorantului roşu din sânge)

o) aspirina $C_9H_8O_3$ (un medicament cunoscut)

p) zaharoza $C_{12}H_{22}O_{11}$ (zahărul obişnuit)

r) indigoul $C_{16}H_{10}N_2O_2$ (un colorant important)

s) sulfamida albă $C_6H_8N_2O_2S$ (medicament cu acțiune bacteriostatică)

t) vitamina C $C_6H_8O_6$ (conținută în fructe şi legume proaspete)

u) oxacilina $C_{19}H_{19}N_3O_3S$ (pentru tratamentul germenilor patogeni)

Cap. 3. Alcani

- Hidrocarburi cu formula generală C_nH_{2n+2}
- Atomii de carbon sunt hibridizați *sp*^{3}, cele patru valențe fiind orientate în spațiu spre colțurile unui tetraedru. Legăturile covalente din alcani sunt nepolare.
- Izomerie:–de catenă: *n*–alcani (cu catenă liniară) şi izoalcani (cu catenă ramificată)
  –de conformație: datorită rotației libere în jurul legăturii C–C pot exista conformații eclipsate şi conformații intercalate

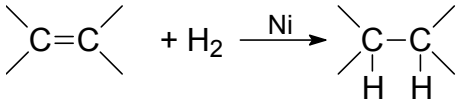
conformatie eclipsată conformatie intercalată

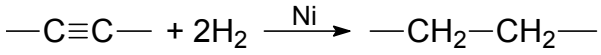
Etan

- Preparare: - surse naturale: petrol, gaz natural

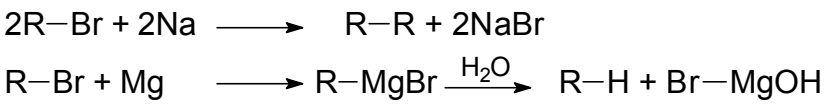
  - sinteză organică din compuşi organici cu grupe funcționale

    - hidrogenarea alchenelor şi a alchinelor

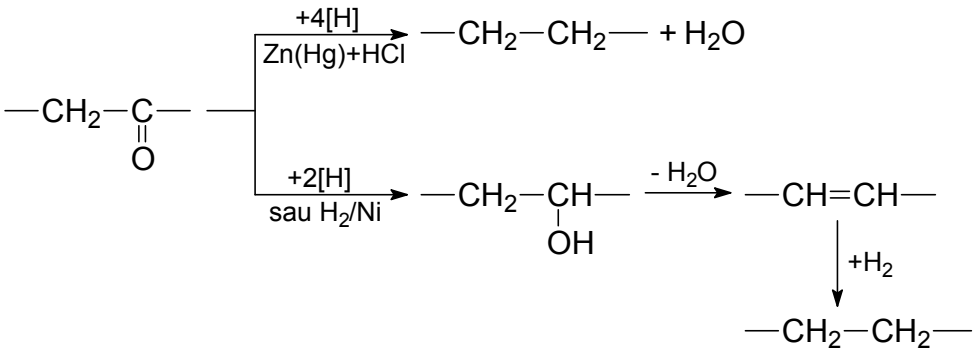




    - reacția derivaților halogenați cu metale:

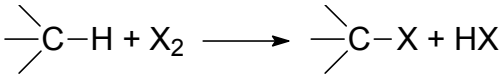


- reducerea compuşilor carbonilici:



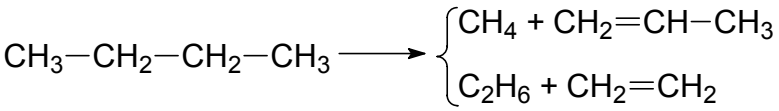
- Reacții chimice:

- substituție (clorurare, bromurare, nitrare)

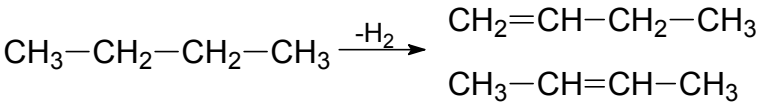


- reacții termice

- cracare (ruperea legăturii carbon–carbon)



- dehidrogenare (ruperea legăturii carbon–hidrogen)



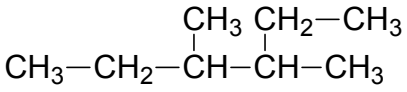
- oxidare, ardere

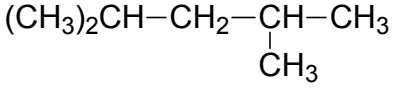
- combustibili pentru motoare: izooctanul are CO = 100

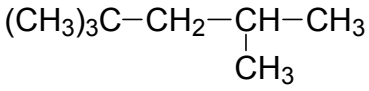
n–heptanul are CO = 0 (CO = cifra octanică)

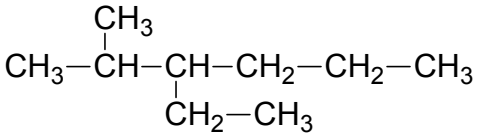
Probleme

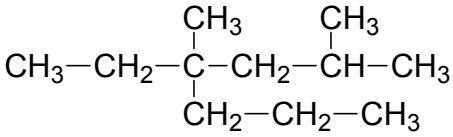
3.1 Denumiți alcanii următori:

a) 

b) 

c) 

d) 

e) 

3.2 Următoarele denumiri sunt incorecte. Explicați şi dați denumiri corecte.

a) 1,1–dimetilpentan
b) 2,3–metilhexan
c) 3–metil–2–propilhexan
d) 5–etil–4–metilhexan
e) 3–dimetilpentan
f) 4–izopentilheptan
g) 2–*sec*–butiloctan
h) 2–etil–3–metilheptan

3.3 Care este formula de structură şi denumirea compusului C_7H_{16} care are un atom de carbon cuaternar, un atom de carbon terțiar şi cinci atomi de carbon primari?

3.4 Câți izomerii C_8H_{18} au un atom de carbon cuaternar?

3.5 Pentru formula C_7H_{16} se pot scrie un număr de izomeri egal cu: a) 4; b) 6; c) 7; d) 8; e) 9.

3.6 Care este cel mai simplu alcan care are un atom de carbon asimetric (atom de carbon substituit cu patru substituenți diferiți)?

3.7 Care este ordinea de creştere a punctului de fierbere la hidrocarburile C_6H_{14}?

3.8 Se dau următoarele valori ale punctelor de fierbere ^{0}C: 99, 118, 126. Atribuiți aceste valori următoarelor hidrocarburi:

a) 2–metilheptan;
b) *n*–octan
c) 2,2,4–trimetilpentan.

3.9 Care sunt alchenele care prin hidrogenare dau:

a) izopentan
b) 2,2–dimetilbutan (neohexan)
c) 2,3–dimetilbutan?

3.10 Preparați *n*–butan pornind de la:

a) 1–clorobutan (2 variante)
b) 2–butină
c) 2–butanonă (2 variante)

3.11 Reacția derivaților halogenați cu sodiu metalic (sau alte metale ca Li, K, Mg, Zn) se numeşte reacția Wurtz după numele descoperitorului.

Stoichiometria acestei reacții este:

$$2R–Br + 2Na \longrightarrow R–R + 2NaBr$$

Care sunt hidrocarburile C_8H_{18} care se pot obține teoretic prin această reacție?

3.12 Etanul se poate obține prin electroliza acetatului de sodiu (procedeul Kolbe). Scrieți reacțiile care au loc. Ce săruri trebuiesc supuse electrolizei pentru a obține butan şi respectiv 2,3–dimetilbutan?

3.13 Scrieți reacția de monoclorurare fotochimică la următoarele hidrocarburi:

a) propan
b) butan
c) pentan
d) izopentan

3.14 Care este alcanul cu masa molară 72 g/mol care prin clorurare formează doi izomeri diclorurați?

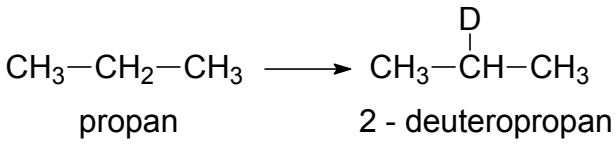
3.15 Identificați hidrocarbura cu masa molară 86 g/mol care prin monoclorurare fotochimică formează:

a) 2 compuşi izomeri
b) 3 compuşi izomeri
c) 4 compuşi izomeri
d) 5 compuşi izomeri

3.16 Alcanii prin încălzire la circa 700 ^{0}C suferă ruperi de legături C–C (pirolize) şi reacții de dehidrogenare. Scrieți reacțiile respective pentru:

a) *n*–butan
b) *n*–pentan

3.17 Cum se realizează transformarea:



3.18 Într-un amestec metan, etan, propan în raport molar 1:2:1 procentul de masă al metanului este: a) 7,7%; b) 10%; c) 13,3%; d) 26,6%; e) 50%?

3.19 Calculați volumul de aer cu 20% O_2 necesar pentru arderea 1 m^3 c.n. amestec de hidrocarburi de la problema 3.18. Calculați volumul şi compoziția în % de volum a gazelor rezultate după condensarea apei.

3.20 În procesul de cracare a metanului se porneşte de la un amestec CH_4:H_2O = 1:2 (raport molar), iar în amestecul final procentul molar de oxid de carbon este de 10%. Care este numărul total de moli la sfârşitul procesului? Calculați conversia pentru fiecare din materiile prime.

3.21 Care este volumul de metan care rezultă la cracarea a 20 m^3 c.n. butan dacă în gazele rezultate nu există hidrogen iar conținutul de etenă este 15% şi propenă 30% (% de volum).

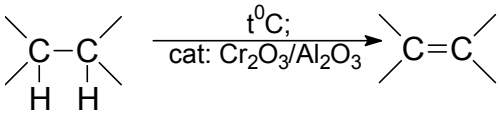
3.22 În procesul de fabricare a acetilenei din metan amestecul gazos rezultat conține 20% C_2H_2 şi 10% CH_4 netransformat. Calculați volumul amestecului rezultat dacă s-au introdus în proces 1000 m^3 metan.

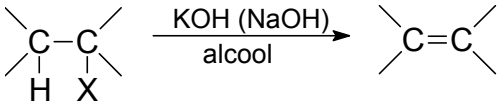
3.23 Ce volum de clorură de metilen (pf = 40 ^{0}C; d = 1,34 g/mL) se obține din 1 m^3 c.n. metan de puritate 95% dacă randamentul este de 70,8%.

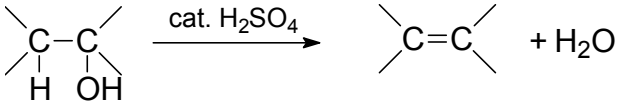
Cap. 4. Alchene, diene

A. Alchene

- Hidrocarburi care conțin o dublă legătură carbon–carbon; atomii de carbon ai dublei legături sunt hibridizați sp^2, legătura π s-a format prin interpătrunderea orbitalilor *p*; cele trei legături σ sunt orientate spre vârfurile unui triunghi echilateral (orientare trigonală).
- Izomerie: - de poziție, izomerii diferă prin locul dublei legături
  - sterică geometrică, de configurație *cis* şi *trans*, datorită împiedicării rotației libere în jurul legăturii duble C = C.
- Preparare: - reacții de eliminare: dehidrogenare ($-H_2$), dehidrohalogenare ($-HX$), deshidratare ($-H_2O$)







La eliminarea de hidracid şi la eliminarea de apă se aplică regula lui Zaițev: se formează în proporție mai mare alchena cea mai substituită (alchena mai stabilă, alchena Zaițev).

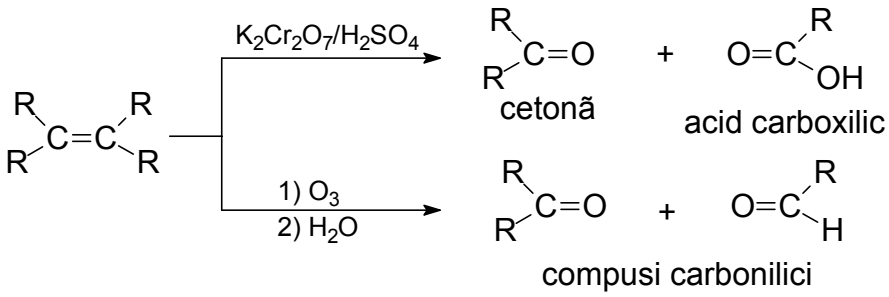
- alchenele mici (C_2, C_3, C_4) importante industrial rezultă în procesele de cracare şi de hidrogenare.

- Reacții chimice

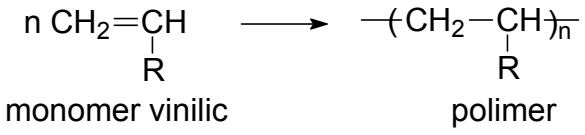
- reacții de adiție: hidrogen, halogeni (clor, brom), hidracizi (HCl, HBr, HI), apă, acid hipocloros. Adiția hidracizilor decurge după regula lui Markovnikov: în produsul format halogenul se leagă de atomul de carbon cel mai sărac în hidrogen.

- reacții de oxidare:

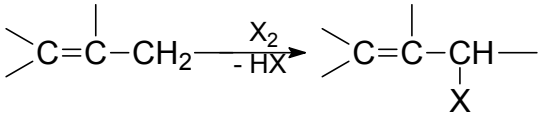
  - oxidare cu oxidanți slabi (reactiv Baeyer: $KMnO_4$ în mediu bazic): se rupe legătura π şi se formează 1,2–dioli
  - oxidare cu oxidanți energici ($K_2Cr_2O_7/H_2SO_4$; O_3) se rupe molecula în dreptul dublei legături.



- reacții de polimerizare

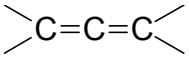


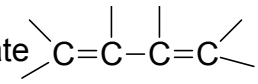
- reacții de substituție în poziția alilică (la atomul de carbon vecin cu dubla legătură)

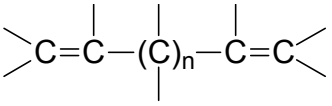


B. Diene

- Hidrocarburi care conțin două duble legături
- Izomeria: dienele pot fi:

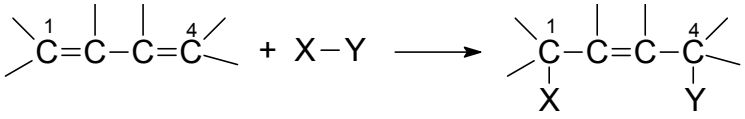
  - cumulate  , atomul de carbon central este hibridizat *sp* iar atomii marginali hibridizați sp^2.

  - conjugate  cele două duble legături sunt separate printr-o simplă legătură; cei patru atomi de carbon sunt hibridizați sp^2.

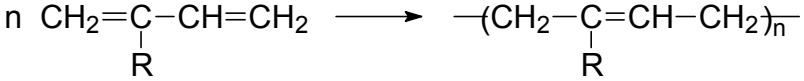
  - izolate  ; n ≠ 0

- Preparare: reacții de eliminare

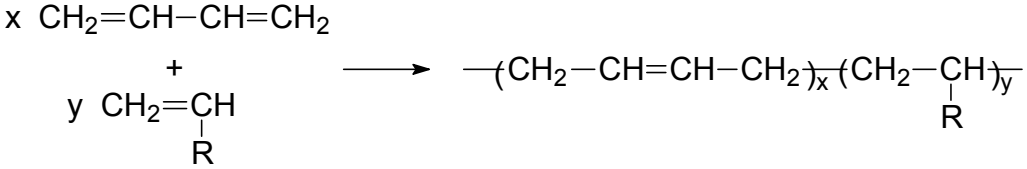
- Reacții caracteristice dienelor conjugate: adiții 1,4



- Polimerizare 1,4:

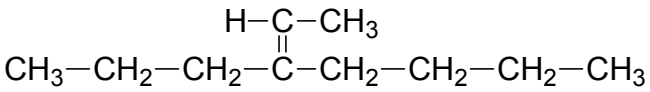


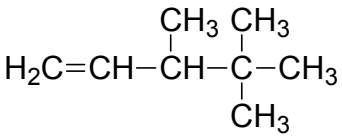
- Copolimerizare: dienă + monomer vinilic

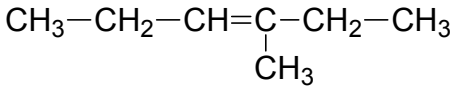


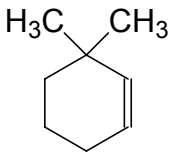
Probleme

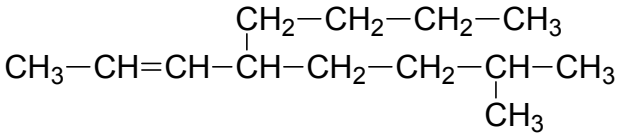
4.1 Denumiți alchenele următoare:

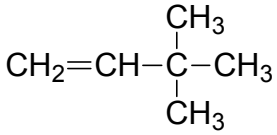
a) 

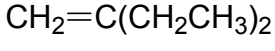
b) 

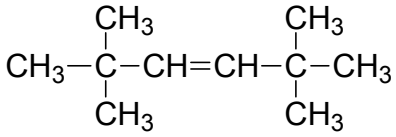
c) 

d) 

e) 

f) 

g) 

h) 

4.2 Denumirile următoare sunt incorecte. Scrieți formulele de structură şi denumiți-le corect IUPAC:

a) 3–metilenpentan

b) 5–etil–4–octenă

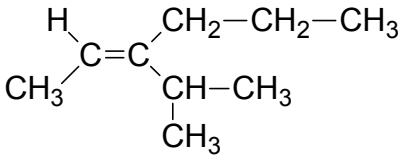
c) 3–propil–3–heptenă

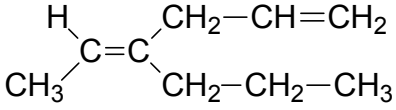
d) 1,5–dimetilciclopentenă

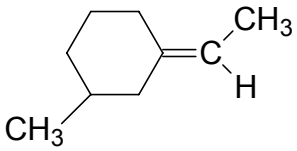
e) 5–etil–2–metilciclohexenă

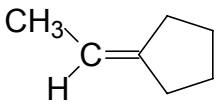
4.3 Scrieți cele 13 alchene izomere cu formula moleculară C_6H_{12} ignorând izomeria Z–E. Dați denumirea IUPAC a fiecărui izomer. Precizați apoi care dintre izomeri prezintă şi izomerie sterică (geometrică sau optică).

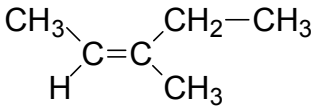
4.4 Denumiți conform sistemului Z–E următorii compuşi:

a) 

b) 

c) 

d) 

e) 

4.5 Considerând etena ca etalon, stabiliți gradul de substituire al dublei legături la următoarele alchene:

a) propena

b) 2–butena

c) izobutena

d) stiren

e) 2–metil–2–butena

f) ciclohexena

g) 2,3–dimetil–2–butena

h) 1–metilciclopentena

4.6 Preparați următoarele alchene printr-o reacție de eliminare (H_2, HX, H_2O):

a) propena

b) izobutena

c) stiren

d) ciclohexena

4.7 Scrieți ecuația reacției de dehidrohalogenare cu KOH în alcool etilic la următorii derivați halogenați:

a) 1–bromopentan

b) 2–clorobutan

c) 3–iodopentan

d) bromură de neopentil

e) 1–bromo–3–metilciclohexan

f) 3–cloro–3–metilhexan

Apreciați în fiecare caz care este alchena produs major de reacție (alchena Zaițev).

4.8 Care este derivatul halogenat care prin dehidrohalogenare formează următoarele alchene:

a) 1 – butenă

b) izobutenă

c) 2–metil–2–butenă

d) metilenciclohexan

4.9 Arătați cum se poate prepara ciclopentenă pornind de la următorii compuşi:

a) ciclopentanol

b) bromură de ciclopentil

c) ciclopentan

d) ciclopentanonă

4.10 Prevedeți care este produsul major (alchena Zaițev) rezultat prin deshidratarea următorilor alcooli:

a) 2–pentanol

b) 1–metilciclopentanol

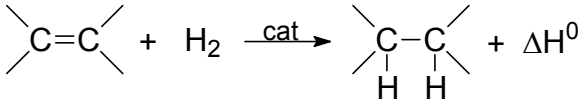
c) 1–fenil–2–propanol

d) 2–metilciclohexanol

e) 2–metil–2–butanol

4.11 Atribuiți următoarele valori ale punctelor de fierbere ^{0}C: -7; -6; +1; +4 alchenelor C_4H_8.

4.12 Hidrogenarea dublei legături C = C este o reacție exotermă.



Folosiți datele din tabelul următor pentru a formula un criteriu de stabilitate a dublei legături:

Alchena	$-\Delta H^0$	
	Kcal/mol	KJ/mol
1–butena	30,3	127
cis–2–butena	28,6	120
trans–2–butena	27,6	116
Izobutena	28,0	117
2–metil–2–butena	26,9	113
2,3–dimetil–2–butena	26,6	111
Propenă	30,1	126
Etenă	32,8	137

4.13 Diferența de energie dintre *cis*–2–butenă şi *trans*–2–butenă este de 1 Kcal/mol. În cazul 4,4–dimetil–2–pentenei izomerul *trans* este cu 3,8 Kcal/mol mai stabil ca izomerul *cis*. Cum explicați că această diferență este aşa de mare în acest caz?

4.14 Scrieți ecuațiile reacțiilor alchenelor: 1–butenă, 2–butenă, 2–metil–2–butenă şi 1–metilciclopentenă cu următorii reactanți:

a) HBr

b) Br_2/CCl_4

c) H_2O/cat. H_2SO_4

d) Cl_2/H_2O

4.15 Formulați ecuațiile reacțiilor alchenelor de la problema 4.14 cu Cl_2 la 500^0C.

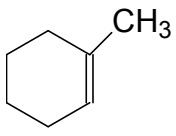
4.16 Scrieți, pentru fiecare din cele patru alchene cu schelet de 2–metilpentan (problema 4.3), reacția cu:

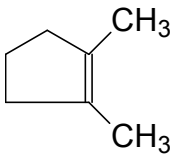
a) $KMnO_4$ în mediu bazic, la rece (reactiv Baeyer)

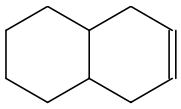
b) $K_2Cr_2O_7/H_2SO_4$

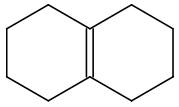
c) O_3 apoi descompunere cu H_2O.

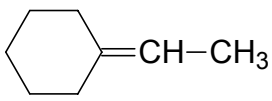
4.17 Formulați oxidarea cu $K_2Cr_2O_7/H_2SO_4$ a următoarelor alchene:

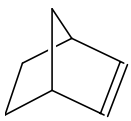
a) 

b) 

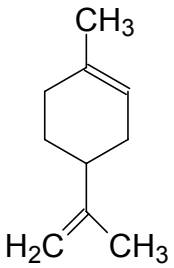
c) 

d) 

e) 

f) 

g)



Limonen

4.18 Câte din alchenele izomere C_6H_{12} formează prin oxidare cu $K_2Cr_2H_7/H_2SO_4$ ca produs organic unic un acid carboxilic:

a) nici una; b) toate; c) 3; d) 4; e) 5; f) 6 ?

4.19 La oxidarea cu $K_2Cr_2H_7/H_2SO_4$ a ciclohexenei coeficienții reacției alchenă: $K_2Cr_2H_7$:H_2SO_4 sunt:

a) 2 : 3 : 4

b) 3 : 4 : 16

c) 3 : 4 : 10

d) 1 : 3 : 4

e) 1 : 6 : 12

f) 2 : 6 : 12

4.20 Câte din alchenele izomere cu formula moleculară C_6H_{12} formează prin oxidare cu bicromat în mediu acid, ca produs organic unic o singură cetonă:

a) 1; b) 2; c) 3; d) 4; e) 5; f) nici una?

4.21 Calculați numărul de moli de bicromat şi acid sulfuric stoechiometric necesar pentru a oxida câte 0,15 moli alchenă disubstituită şi respectiv trisubstituită.

4.22 Stabiliți formula de structură a alchenei aciclice A pe baza rezultatelor obținute la oxidare:

$$A \xrightarrow{K_2Cr_2O_7 + H_2SO_4} \underset{\text{compus carbonilic}}{B} + \underset{\text{acid carboxilic}}{C}$$

B: 27,6% oxigen; C: 40% C

4.23 Oxidarea cu $K_2Cr_2O_7/H_2SO_4$ a alchenei A conduce la 2 acizi carboxilici şi anume B cu masa moleculară 60 g/mol şi C cu compoziția exprimată prin raportul de masă C:H:O = 6:1:4. Ce structură corespunde pentru alchenă conform acestor rezultate?

4.24 Hidrocarbura aciclică A cu un conținut de 85,72% C formează cu acidul clorhidric un compus de adiție cu 33,33% clor. Stabiliți structura moleculară a alchenei.

4.25 Un amestec format din două alchene izomere C_6H_{12} a fost supus următoarelor transformări:

a) prin hidrogenare catalitică rezultă o singură substanță;

b) prin ozonizare şi descompunere cu apă s-au obținut patru compuşi carbonilici printre care s-au identificat aldehida propionică şi aldehida izobutirică.

Ce formulă de structură au alchenele din amestec?

Dacă din produşii de oxidare s-ar fi identificat numai aldehidă izobutirică, ce structură ar fi putut avea cea de a doua alchenă?

4.26 Amestecul de gaze de la cracarea propanului conține 25% propenă, 10% etenă şi propan nereacționat. Calculați:

a) volumul de alchene rezultat din 1300 m^3 (c. n.) propan;

b) masa moleculară medie a amestecului rezultat;

c) densitatea amestecului după piroliză.

4.27 Prin trecerea unui amestec de 250 mL (c.n.) de 2–butenă, izobutenă şi butan printr-un vas cu brom, masa vasului creşte cu 0,42 g., procentul de butan din amestec este:

a) 67,2; b) 50; c) 44,4; d) 32,8; e) 30,1; f) 0.

4.28 Un mol de alchenă ciclică arde cu aer stoechiometric (20% O_2) formând 896 L (c.n.) gaze după condensarea apei. Se cere să se determine formula moleculară a cicloalchenei. Identificați izomerii corespunzători formulei moleculare de mai sus care prin adiție de acid clorhidric formează derivat clorurat terțiar.

4.29 Scrieți dienele izomere cu duble legături conjugate şi izolate corespunzătoare formulei moleculare C_6H_{10}. Denumiți izomerii, precizați izomerii sterici.

4.30 Cum se realizează transformarea:

ciclohexan $\longrightarrow$ 1,3 - ciclohexadienă?

4.31 Prin adiția acidului clorhidric la 1,3–butadienă se obține un amestec de 3–cloro–1–butenă şi 1–cloro–2–butenă. Cum explicați formarea celor doi produşi?

4.32 Preparați următorii compuşi folosind ca materie primă butadiena:

a) 1,4–dibromo–2–clorobutan

b) 1,2,3,4–tetraclorobutan

c) 1–cloro–2,3–dibromobutan

d) 1,4–dicloro–2,3–dibromobutan

e) 1,2,3,4–tetrahidroxibutan

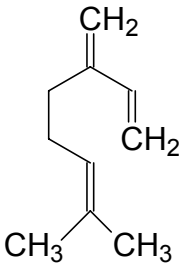
4.33 Folosind datele privind căldura de hidrogenare a dublei legături C = C de la problema 4.12 calculați căldura de hidrogenare pentru următoarele diene. Comparați valorile calculate cu valorile determinate experimental care au fost trecute în tabelul următor. Discuție.

Diena	$-\Delta H^0$ kcal/mol	
	determinat	calculat
1,4–pentadienă	60,8	
1,5–hexadienă	60,5	
1,3–butadienă	57,1	
1,3–pentadienă	54,1	
izopren	53,4	
2,3–dimetill–1,3–butadienă	53,9	

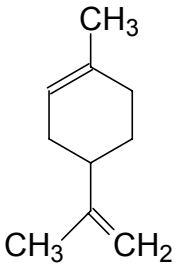
4.34 Estimați căldura de hidrogenare a alenei $CH_2 = C = CH_2$ folosind datele de la problema 4.12. Valoarea determinată experimental este de 71 kcal/mol. Ce se poate afirma despre stabilitatea acestei diene cumulate?

4.35 Hidrocarbura C_8H_{12} adiționează 2 moli de hidrogen. Prin ozonizare şi hidroliză rezultă: acetonă, acid acetic şi acid piruvic (acid α–cetopropionic). Care este formula de structură a hidrocarburii?

4.36 Următoarele hidrocarburi se găsesc în uleiuri eterice izolate şi diferite plante. Scheletul moleculelor respective este de tip izoprenic (unități de izopren legate între ele ca în cauciucul natural).



Mircen $C_{10}H_{16}$
(ulei de laur)



Limonen $C_{10}H_{16}$
(coji de portocal şi lămâi,
ulei de chimen şi țelină)

Scrieți reacția de oxidare cu ozon şi respectiv $K_2Cr_2O_7/H_2SO_4$ a acestor hidrocarburi.

4.37 Ocimenul, cu formula moleculară $C_{10}H_{16}$ (izolat din frunzele de busuioc) supus ozonizării formează formaldehidă, 2–cetopropanal şi 3–cetopentanal. Care este structura moleculei de ocimen ştiind că scheletul acestui compus este de tip izoprenic?

4.38 Scrieți ecuațiile reacțiilor limonenului (probl. 4.36) cu următorii reactanți:

a) Br_2, 2 moli

b) HBr, 2 moli

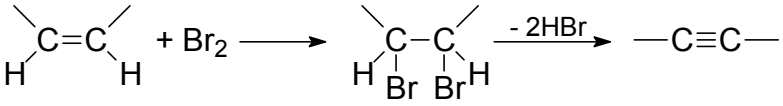
c) H_2/Ni

d) H_2O exces catalizator H_2SO_4.

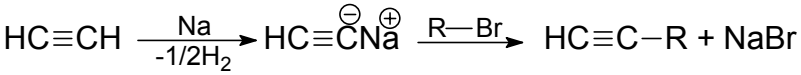
Cap. 5. Alchine

- Hidrocarburi care conțin o triplă legătură carbon – carbon. Atomii de carbon ai triplei legături sunt hibridizați *sp* cele două legături π s-au format prin interpătrunderea orbitalilor *p*; cele două legături σ sunt orientate la 180^0 (orientare diagonală).
- Izomerie de poziție, izomerii diferă prin locul triplei legături; alchinele sunt izomere de funcțiune cu dienele.

- Preparare:
  - din alchene prin adiție de brom şi eliminare da acid bromhidric (2 moli):

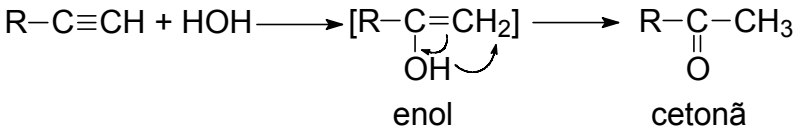


  - alchilarea acetilurii de sodiu cu derivați halogenați:

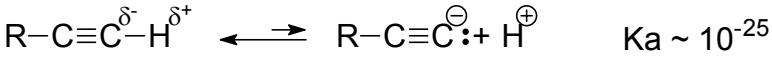


- acetilena se obține industrial din carbid (CaC_2) şi din metan.

- Reacții chimice:
  - reacții de adiție (vezi alchene); adiția apei în prezență de catalizator $HgSO_4/H_2SO_4$ (reacție Kucerov) decurge printr-un enol nestabil care suferă tautomerizare (izomerizare: se schimbă poziția unui atom de hidrogen şi poziția dublei legături)



  - acetilenele marginale au caracter acid, legătura carbon – hidrogen este covalentă polară:



Probleme

5.1 Denumiți alchinele următoare:

a) $CH_3-CH_2-C\equiv C-C(CH_3)_3$

b) $CH_3-CH_2-CH(CH_3)-CH_2-C\equiv C-CH_2-CH_3$

c) $(CH_3)_2CH-C\equiv C-CH(CH_3)_2$

d) $CH_3-C\equiv C-CH_2-C\equiv C-CH_2-CH_3$

e) $HC\equiv C-C(CH_3)_2-CH_2-C\equiv CH$

5.2 Denumiți următoarele hidrocarburi nesaturate:

a) $HC\equiv C-CH_2-CH_2-CH_2-CH=CH_2$

b) $CH_3-CH=\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{C}}-C\equiv C-CH_3$

5.3 Următorii compuşi au fost izolați din floarea soarelui:

a) $CH_3-CH=CH-(C\equiv C)_2CH=CH-CH=CH-CH=CH_2$

b) $CH_3-(C\equiv C)_5CH=CH_2$

Denumiți conform regulilor IUPAC cele două hidrocarburi.

5.4 Denumirile următoare sunt incorecte. Scrieți formulele de structură şi denumiți-le corect IUPAC:

a) 2,5,5–trimetil–6–heptină

b) 3–metilhept–5–en–1–ină

c) 2–izopropil–5–metil–7–octină

d) 3–hexen–5–ină

5.5 Scrieți cele 7 alchine izomere cu formula moleculară C_6H_{10}. Denumiți izomerii respectivi.

5.6 Cum se poate transforma o alchenă în alchina corespunzătoare?

5.7 Preparați fenilacetilena pornind de la etilbenzen.

5.8 Formulați ecuațiile reacțiilor 1–butinei cu următorii reactanți:

a) HCl un mol

b) H_2/cat. Pd, $Pb^{2\oplus}$

c) H_2O/cat. $HgSO_4$, H_2SO_4

d) Br_2 un mol

e) HCl doi moli

f) Cl_2 doi moli

g) Na

h) $[Ag(NH_3)_2]OH$

i) CH_3COOH/cat.

j) HCN/cat. Cu_2Cl_2, NH_4Cl.

5.9 Aplicați reacțiile de la problema 5.8 la 3–hexină. Scrieți structura produşilor care rezultă în acest caz.

5.10 Completați structurile necunoscute din următoarea schemă

$$C_2H_2 \xrightarrow[150^0C]{Na} A \xrightarrow[-NaBr]{+CH_3Br} B \xrightarrow{Na} C \xrightarrow[-NaBr]{+C_5H_5-Br} D$$

Explicați transformările $A \longrightarrow B$ şi $C \longrightarrow D$.

5.11 Propuneți succesiunea de reacții care trebuie urmată pentru a prepara *n*–octan din acetilenă având ca intermediar 1–pentina.

5.12 Imaginați o cale pentru a prepara *cis*–3–hexena pornind de la metan.

5.13 Completați structurile compuşilor necunoscuți din succesiunile următoare:

$$C_2H_2 \xrightarrow[150^0C]{Na} A \xrightarrow{+(CH_3)_2C=O} B \xrightarrow[-NaOH]{+H_2O} C \xrightarrow{-H_2O} D \xrightarrow[Pd/Pb^{2+}]{+H_2} E$$

$$A \xrightarrow[220^0C]{Na} F \xrightarrow{+2\,CH_2=O} G \xrightarrow[-2NaOH]{+2H_2O} H \xrightarrow[Ni]{+2H_2} I \xrightarrow{-2H_2O} J$$

Explicați ce se întâmplă la trecerile $A \longrightarrow B$ şi $F \longrightarrow G$.

5.14 Preparați pornind de la acetilenă:

a) 1,2–dicloroetan

b) tricloroetenă

c) pentacloroetan

d) 1,2–dibromo–1,2–dicloroetan

5.15 Aciditatea acetilenelor marginale are valoarea pKa = 25. Calculați constanta de echilibru pentru formarea acetilurii de sodiu prin reacția unei alchine marginale cu: a) soluție apoasă de hidroxid de sodiu şi b) cu amidură de sodiu $NaNH_2$ în amoniac lichid.

a) $R-C\equiv CH + OH^{\ominus} \rightleftharpoons R-C\equiv C:^{\ominus} + H_2O$
pKa = 25 pKa = 16

b) $R-C\equiv CH + NH_2:^{\ominus} \rightleftharpoons R-C\equiv C:^{\ominus} + NH_3$
pKa = 25 pKa = 35

5.16 Reacția de adiție a apei la tripla legătură, reacție Kucerov, decurge prin intermediul unui enol (alcool cu grupa hidroxil legată la un carbon nesaturat). Calculați compozițiile la echilibru pentru exemplele următoare având la dispoziție constantele de echilibru:

$$K = \frac{[enol]}{[carbonil]}$$

a) $CH_2=\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{CH}} \rightleftharpoons CH_3-\underset{\displaystyle O}{\underset{\|}{CH}}$ $K = 5{,}9\cdot10^{-7}$

b) $CH_2=\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{C}}-CH_3 \rightleftharpoons CH_3-\underset{\displaystyle O}{\underset{\|}{C}}-CH_3$ $K = 4{,}7\cdot10^{-9}$

5.17 Câte din alchinele următoare formează prin adiția apei o aldehidă:
1–butina, 2–butina, fenilacetilena, vinilacetilena, difenilacetilena, propina?

a) toate; b) nici una; c) 1; d) 2; e) 4; f) 6.

5.18 Propuneți structuri pentru alchinele care prin oxidare distructivă cu $KMnO_4$ formează:

a) acid butiric

b) acid benzoic + CO_2

c) acid acetic + acid adipic

d) acid benzoic.

5.19 Se obține acetilenă prin piroliza metanului într-un tub închis de volum 0,5 m^3. Dacă presiunea din tub la sfârşitul pirolizei este $p = 1,2 \cdot p_0$ (p_0 = presiunea inițială) iar temperatura s-a menținut constantă, se cere să se calculeze:

a) masa de acetilenă formată

b) randamentul de reacție

c) care va fi presiunea în tub dacă se pirolizează tot metanul.

5.20 Şase volume de amestec alchină şi hidrogen reacționează rezultând patru volume de gaze (măsurate în aceleaşi condiții) care nu decolorează soluția de apă de brom. Care este compoziția în % de volum a amestecului inițial? Calculați masa moleculară medie şi densitatea pentru amestecul inițial şi respectiv final considerând că alchina prezentă este propina.

5.21 Alchina C_6H_{10} adiționează acid clorhidric trecând într-un derivat diclorurat care prin dehidroclorurare revine la alchina inițială. Care este formula de structură a acestei alchine?

5.22 La obținerea acetilenei din metan amestecul gazos rezultat conține 20% C_2H_2 şi 10% CH_4 nereacționat. Calculați pentru 1000 m^3 (c.n.) metan introduşi în proces cantitatea de acetilenă şi masa de negru de fum formată ca produs secundar.

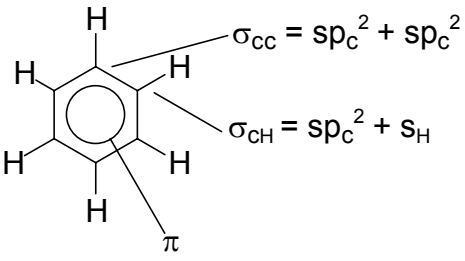
5.23 Proprietățile hidrocarburii C_6H_{10} sunt următoarele:

- adiționează 2 moli de Br_2
- nu reacționează cu ionul Cu^I
- prin adiție de apă rezultă două cetone.

Ce structuri corespund acestor date pentru hidrocarbura inițială?

Cap. 6. Benzenul. Hidrocarburi aromatice

Numele de hidrocarburi aromatice se referă la o clasă de compuşi înrudiți structural cu benzenul. Benzenul cu formula moleculară C_6H_6 are formula structurală: *



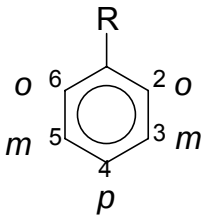
Atomii de carbon sunt hibridizați sp^2. Molecula are legături simple σ carbon – carbon şi carbon – hidrogen. Orbitalii *p* de la fiecare atom de carbon prin intrepătrundere formează legătura π extinsă

Structura se numeşte structură sandwich în care între planurile electronilor π se găseşte hexagonul plan format din cei 12 atomi care compun molecula.

Datorită acestei legături speciale, benzenul şi compuşii aromatici au următoarele proprietăți caracteristice:

- Stabilitate deosebită (stabilitate termică, stabilitate la acțiunea agenților oxidanți)
- Reacții de substituție cu păstrarea caracterului aromatic la produsul de reacție
- Reacțiile de adiție, puține la număr, au loc în condiții foarte energice.

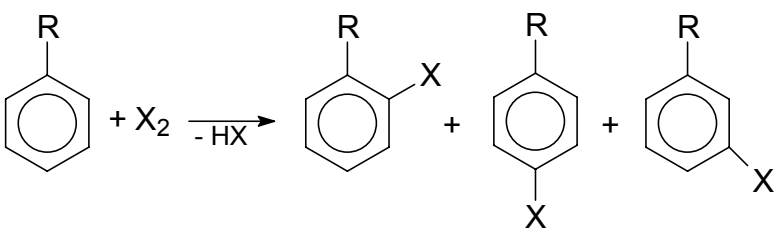
Reacții de substituție la benzen şi derivați: cele şase poziții din benzen sunt echivalente. Prin introducerea unui substituent în nucleul benzenului cele cinci poziții rămase libere devin neechivalente:



2- şi 6- poziții *orto*
3- şi 5- poziții *meta*
4- poziție *para*

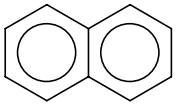
* în cărți şi tratate se foloseşte în continuare şi formula istorică a benzenului propusă de Kekulé în 1865 .

Substituția la aceşti compuşi aromatici conduce la un amestec de reacție format din trei izomeri:

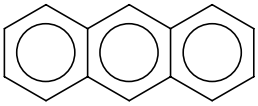


Dacă în produsul de reacție predomină izomerii *orto* şi *para* substituentul R se numeşte substituent de ordinul I; dacă izomerul *meta* este produsul principal atunci R se numeşte substituent de ordinul II.

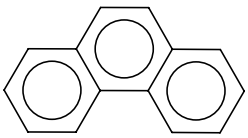
Alte hidrocarburi aromatice:



naftalina
(10 electroni π)



antracenul
(14 electroni π)



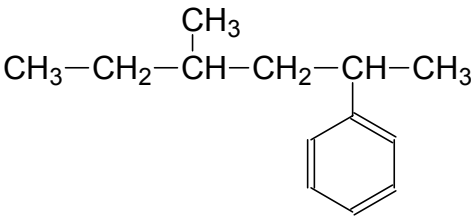
fenantrenul
(14 electroni π)

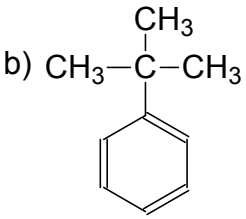
Probleme

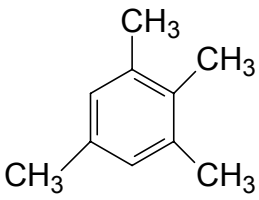
6.1 Scrieți formulele de structură ale hidrocarburilor aromatice cu formula moleculară:

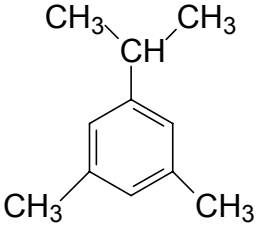
a) C_8H_{10}; b) C_9H_{12}.

6.2 Denumiți compuşii următori:

a) 

b) 

c) 

d) 

6.3 Scrieți şi denumiți toți derivații clorurați izomeri cu inel benzenic şi cu formula moleculară C_7H_7Cl.

6.4 Scrieți formulele de structură are derivaților bromurați cu atomul de brom legat de nucleul aromatic şi cu formula moleculară C_8H_9Br.

6.5 Propuneți formula de structură pentru hidrocarburile aromatice care corespund următoarelor caracteristici:

a) C_9H_{12} dă un singur izomer $C_9H_{11}Cl$ prin substituție aromatică cu Cl_2;

b) C_8H_{10} dă trei produşi izomeri C_8H_9Br prin substituție aromatică cu Br_2.

6.6 Ce formulă de structură are hidrocarbura aromatică cu formula moleculară $C_{10}H_{14}$ dacă prin mononitrare la nucleu formează:

a) un singur nitroderivat;

b) doi nitroderivați.

6.7 Scrieți formulele de structură ale hidrocarburilor cu formula moleculară $C_{10}H_{14}$ şi respectiv $C_{11}H_{16}$ şi care conțin ca element de structură o grupă fenil.

6.8 Completați tabelul de mai jos notând cu „+" reacțiile care au loc şi cu „–" reacțiile care nu se produc.

Reactant, condiții de reacție	alchenă	benzen
H_2, 20^0C; 1 at, Ni		
$Br_2 + H_2O$		
HCl		
H_2, presiune, temperatură, Ni		

$KMnO_4$, mediu bazic, (Baeyer)		
O_3		
$K_2Cr_2O_7 + H_2SO_4$		
Cl_2, hν sau temp.		
H_2O, cat. H_2SO_4		

6.9 Arătați "calitățile" şi "defectele" formulei benzenului propusă în 1865 de Kekulé.

6.10 Scrieți ecuațiile benzenului şi respectiv toluenului cu clorul. Precizați condițiile de reacție.

6.11 Scrieți ozonoliza următoarelor hidrocarburi:

a) benzen; b) *m*-xilen; c) mesitilen.

6.12 Care este hidrocarbura aromatică care prin ozonizare şi prelucrarea ozonidei formează un amestec de: glioxal, metilglioxal, dimetilglioxal în raport molar 3:2:1?

6.13 Scrieți reacțiile toluenului cu următorii reactivi:

a) H_2/Ni, 20^0C, 1 at.

b) H_2/Ni, 200^0C, 100 at.

c) Cl_2, hν

d) NaOH

e) $KMnO_4$ la cald

f) HNO_3/H_2SO_4

g) Cl_2, cat. Fe

h) CH_3CH_2–Cl, cat. $AlCl_3$

i) produs c + toluen, cat. $AlCl_3$

j) H_2SO_4, t^0C

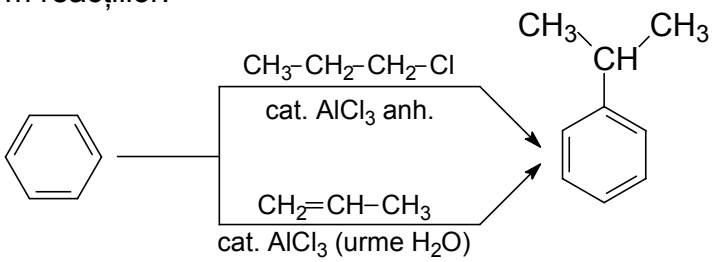
k) produs e + HNO_3/H_2SO_4

l) produs g + benzen, cat. $AlCl_3$

m) produs f + $K_2Cr_2O_7/H_2SO_4$

n) produs g + Mg/eter etilic apoi D_2O

6.14 Izopropilbenzenul (cumenul) un produs industrial foarte valoros se obține conform reacțiilor:



Formulați etapele intermediare pentru fiecare din variantele de mai sus.

6.15 Preparați *t*-butilbenzen prin reacție Friedel-Crafts prin mai multe variante folosind rezultatele de la problema precedentă.

6.16 Obțineți următorii compuşi pornind de la benzen:

a) acid *p*–clorobenzensulfonic

b) acid *p*–nitrobenzoic

c) acid *m*–nitrobenzoic

d) acid 3–nitroftalic

6.17 Sintetizați compuşii următori pornind de la benzen sau toluen:

a) *p*–cloronitrobenzen

b) acid *p*–bromobenzoic

c) *m*–cloronitrobenzen

d) 2–bromo–4–nitrotoluen

e) 4–nitro–1,2–diclorobenzen

f) acid 4–bromo–3–nitrobenzoic

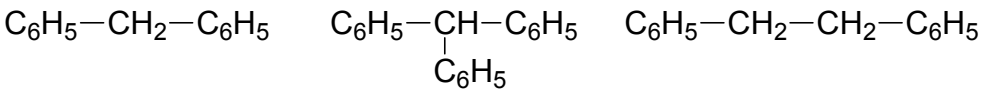
g) 2–nitro–1,4–diclorobenzen

h) 1,3,5–trinitrobenzen.

6.18 Propuneți succesiunea de etape pentru a realiza transformările:

benzen → *n* - propilbenzen
benzen → *m* - nitroetilbenzen

6.19 Denumiți hidrocarburile următoare:



A B C

Propuneți câte două variante de sinteză pentru A şi C. Cum se poate realiza transformarea A → B?

6.20 Care va fi produsul major dacă se nitrează cu amestec sulfonitric:

a) acetanilida

b) benzanilida

c) anisolul

d) bifenilul?

6.21 Se dau următoarele grupe funcționale:

1. – NH_2
2. – $N(CH_3)_2$
3. – NO_2
4. – $NH–CO–CH_3$
5. – OH
6. – OCH_3
7. – Cl
8. – COOH
9. – $COOCH_3$
10. – SO_3H
11. – F
12. – $CO–CH_3$

Care din aceste grupe sunt substituenți de ordinul I şi care sunt substituenți de ordinul II?

6.22 Formulați ecuațiile reacțiilor naftalinei cu:

a) HNO_3/H_2SO_4

b) O_2/cat. V_2O_5

c) H_2, pres., temp., cat. Ni

d) H_2SO_4, 80^0C

e) produsul de la punctul a + HNO_3/H_2SO_4

f) H_2SO_4, 180^0C

6.23 Hidrocarbura A cu formula brută C_3H_4 se obține printr-o reacție Friedel-Crafts la benzen. Aflați formula moleculară a hidrocarburii. Scrieți hidrocarburile aromatice izomere cu formula moleculară de mai sus. Identificați izomerul care prin mononitrare formează 2 compuşi izomeri.

6.24 Reformarea catalitică este procesul industrial prin care un alcan cu cel puțin şase atomi de carbon se transformă într-o hidrocarbură aromatică conform reacției de mai jos:

$$C_nH_{2n+2} \xrightarrow[500^0C,\ pres.]{cat.Pt} C_nH_{2n-6} + 4H_2$$

Identificați cele două hidrocarburi dacă hidrogenul eliberat reprezintă 8,69% din masa hidrocarburii aromatice preparate. Formulați ecuațiile reacțiilor care au loc în acest caz.

6.25 Amestecul echimolecular a două hidrocarburi aromatice din seria C_nH_{2n-6} formează prin ardere 21 moli CO_2 şi 12 moli H_2O. Se cere să se afle:

a) formulele moleculare ale celor două hidrocarburi

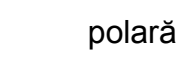
b) volumul de aer (20% O_2) necesar pentru oxidarea hidrocarburii inferioare;

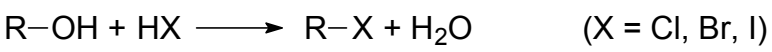
c) volumul de hidrogen consumat la hidrogenarea hidrocarburii superioare.

6.26 Se hidrogenează 19,2 g naftalină cu 0,45 moli H_2. Ştiind că rezultă tetralină şi decalină, să se calculeze compoziția în % de masă a amestecului format.

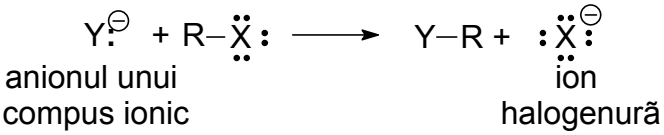
6.27 Se dehidrogenează 46,8 g benzen cu 1,5 moli H_2 randamentul fiind cantitativ. Calculați compoziția în % de masă a amestecului final.

Cap. 7. Compuşi halogenaţi

- Halogenurile de alchil, R–X, au atomul de halogen legat de un atom de carbon saturat hibridizat sp^3. Legătura carbon – halogen este covalentă polară  , în reacţiile chimice se rupe heterolitic. La halogenurile de aril Ar–X, halogenul este legat de atomul de carbon aromatic hibridizat sp^2. Această legătură este deosebit de puternică de aceea substituirea halogenului are loc numai în condiţii deosebit de energice.
- Preparare:
  - reacţia de substituţie cu clor sau brom la alcani, alchene în poziţia alilică şi hidrocarburi aromatice în poziţia benzilică.
  - reacţia de adiţie a clorului şi bromului la alchene, alchine şi diene
  - reacţia de adiţie a hidracizilor (HCl, HBr, HI) la alchene, alchine şi diene.
  - substituţia cu clor şi brom la compuşii aromatici.
  - tratarea alcoolilor cu hidracizi:

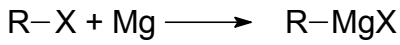


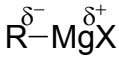
- Reacţii chimice:
  - reacţii de substituţie:



  - reacţii de eliminare cu formare de alchene

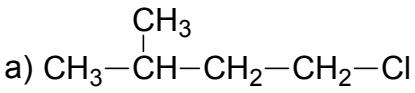
- reacții cu magneziu în eter etilic anhidru cu formare de compuşi organo-magnezieni (compuşi Grignard).

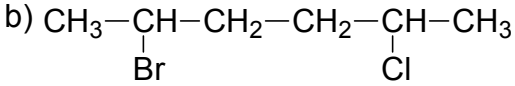


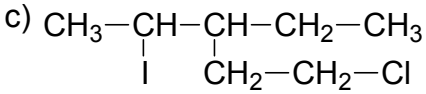
Compuşii organo-magnezieni au o legătură carbon-metal polară: 

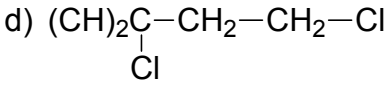
Probleme

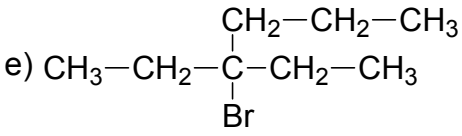
7.1 Denumiți conform regulilor IUPAC următorii derivați halogenați:

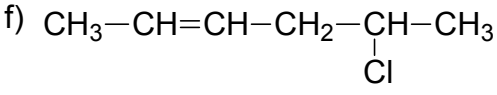
a) 

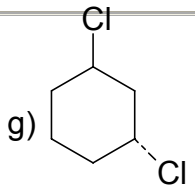
b) 

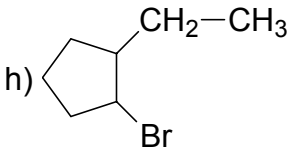
c) 

d) 

e) 

f) 

g) 

h) 

7.2 Scrieți formulele structurale ale derivaților $C_4H_8Cl_2$. Denumiți compuşii respectivi. Marcați atomii de carbon asimetrici (atomi de carbon substituiți cu patru substituenți diferiți).

7.3 Care este cel mai simplu compus monohalogenat care are un atom de carbon asimetric?

Dar cel mai simplu compus polihalogenat care conține acest element structural?

7.4 Propuneți metode pentru prepararea următorilor compuşi halogenați pornind de la hidrocarburi:

a) clorura de *t*–butil
b) iodura de *sec*–butil
c) clorura de alil
d) 1–cloro–1–metilciclopentan
e) 1,2,3–triclorociclohexan
f) clorura de vinil (două variante)
g) dicloroacetilena
h) bromura de benzil

7.5 Scrieți ecuațiile reacțiilor de obținere a derivaților iodurați pornind de la materia primă indicată:

a) iodură de metil din CH_4

b) iodură de etil din C_2H_4 (două variante)

c) iodură de benzil din toluen.

7.6 Care din următorii derivați halogenați se obțin prin adiție de hidracid la o alchenă?

A: clorura de propil

B: iodura de *t*–butil

C: clorura de metil

D: bromura de izopropil

E: 1–cloro–2–metilbutan

F: 2–clorobutanul

a) A, B, C; b) A, B, D; c) B, D, F; d) D, E, F; e) C, E, F; f) B, D, E.

7.7 Scrieți ecuațiile bromurii de etil cu:

a) KOH apos

b) KCN

c) NH_3

d) Mg/eter anhindru

e) $HC\equiv C^{\ominus}Na^{\oplus}$

f) produs **d** + D_2O

g) KOH, alcool

h) toluen, cat. $AlCl_3$

i) $CH_3-O^{\ominus}Na^{\oplus}$

j) $CH_3–NH_2$

7.8 Scrieți ecuațiile reacțiilor clorobenzenului cu următorii reactivi:

a) Mg/eter anhidru

b) KCN

c) HNO_3/H_2SO_4

d) C_2H_5Cl, cat. $AlCl_3$

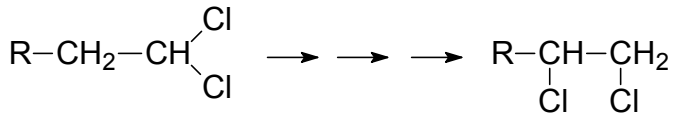
e) NaOH, 20^0C

f) produs a + D_2O

g) NaOH, 300^0C, 200 at.

h) Cl_2, cat. $FeCl_3$

7.9 Propuneți succesiunea de etape pentru a realiza transformarea:

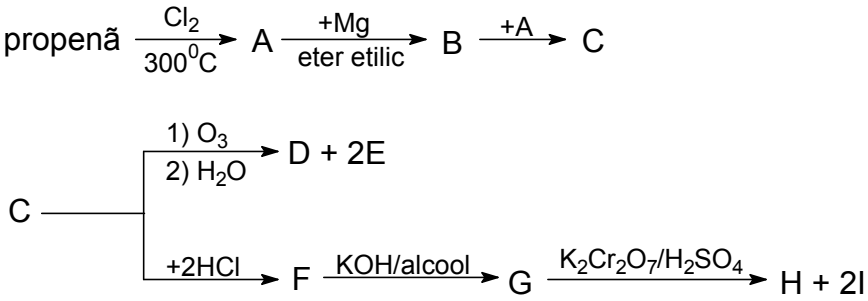


1,1 - dicloroderivat 1,2 - dicloroderivat

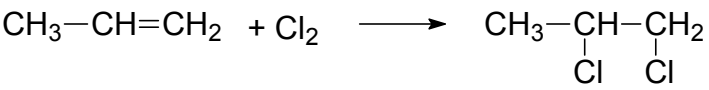
7.10 Cum se poate realiza transformarea următoare:

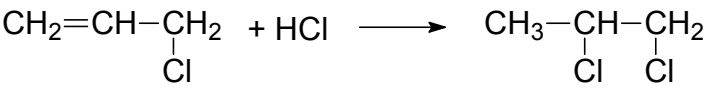
1–bromo–4–metilpentan ⟶ 2–bromo–2–metilpentan

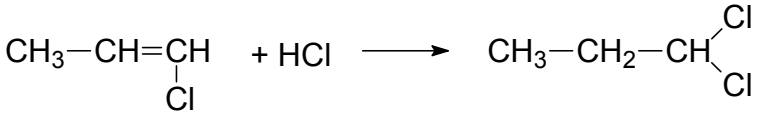
7.11 Completați structurile necunoscute din succesiunea:

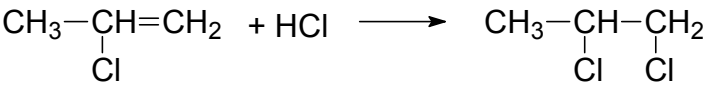


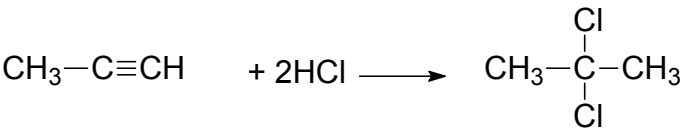
7.12 Care din următoarele reacții este greşită?

a) 

b) 

c) 

d) 

e) 

7.13 Câți dintre derivații halogenați de mai jos dau reacție de dehidrohalogenare?

a) clorura de izopropil
b) clorura de metil
c) clorura de *t*–butil
d) clorura de benzil
e) clorura de izobutil
f) clorura de vinil
g) clorura de neopentil
h) clorura de ciclohexil

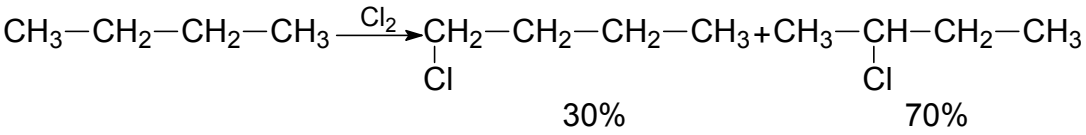
a) toți; b) 5; c) 4; d) 3; e) 2; f) 1

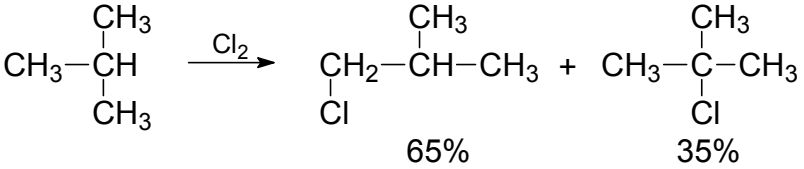
7.14 Compusul rezultat prin clorurarea fotochimică a toluenului conține 44,1% clor. Identificați acest compus. Scrieți reacția de hidroliză.

7.15 Se clorurează 1,2 L (c.n.) metan cu 1,6 L (c.n.) clor. Ştiind că se formează numai clorură de metil şi clorură de metilen iar reactanții se consumă integral să se calculeze raportul molar al produşilor de reacție.

7.16 Un mestec de clorură de metilen şi cloroform conține 87,65% clor. Care este procentul de masă al clorurii de metilen din amestec?

7.17 Rezultatele cantitative a două reacții de clorurare fotochimică sunt prezentate în continuare:





Care ar trebui să fie ponderea teoretică a fiecărui produs?

Considerând reactivitatea atomului de hidrogen legat de atomul de carbon primar egală cu unitatea, calculați reactivitatea atomului de hidrogen legat de atomul de carbon secundar şi respectiv terțiar.

7.18 Pe baza rezultatelor de la problema 7.17 calculați distribuția produşilor formați prin monoclorurarea fotochimică a 2–metilbutanului (izopentanului).

7.19 Câți derivați clorurați cu formula moleculară $C_7H_{15}Cl$ nu se pot dehidroclorura?

7.20 Stabiliți structurile compuşilor din transformările:

$$A + Br_2 \xrightarrow[-HBr]{h\nu} C_5H_{11}Br \quad \text{(un singur produs)}$$

$$B + HBr \longrightarrow C_5H_{11}Br \quad \text{(doi compusi)}$$

$$C + Br_2 \xrightarrow[-HBr]{h\nu} C_6H_{11}Br \quad \text{(un singur produs ciclic)}$$

7.21 Calculați compoziția procentuală masică a unui amestec de bromură de metil şi bromură de etil care conține ***a*** % brom. Între ce valori poate varia ***a***?

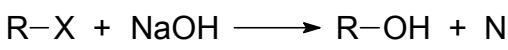
7.22 Determinați compoziția procentuală masică a unui amestec de bromură de metil şi bromură de metilen care conține ***a*** % brom.

Cap. 8. Compuşi hidroxilici

A. Alcooli

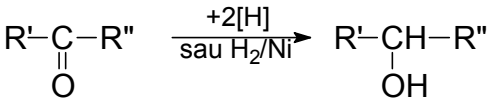
- Alcoolii cu formula R–OH au grupa funcțională hidroxil legată de un atom de carbon saturat hibridizat sp^3.
- Preparare:

  - hidroliza bazică a derivaților halogenați:

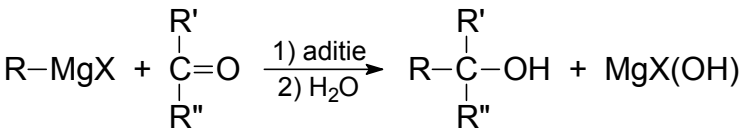


  - adiția apei la alchene catalizată de H_2SO_4 (vezi acolo)

  - reducerea compuşilor carbonilici:



  - adiția compuşilor organo-magnezieni la compuşi carbonilici (vezi compuşi carbonilici):

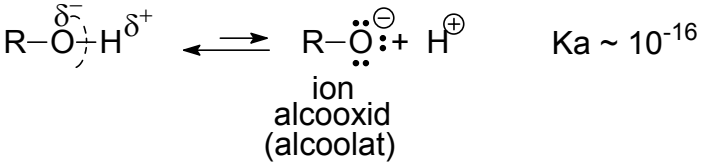


Reacția este foarte importantă pentru sinteza organică, se pot obține schelete foarte variate de alcooli prin combinarea celor doi reactanți.

  - oxidarea Baeyer a alchenelor conduce la 1,2–dioli .

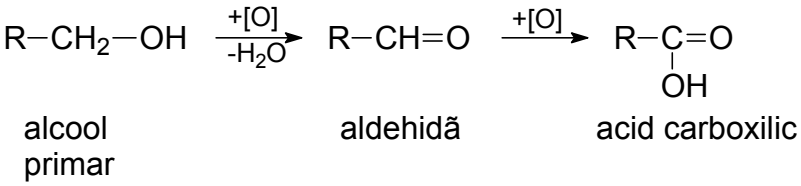
- Reacții chimice:

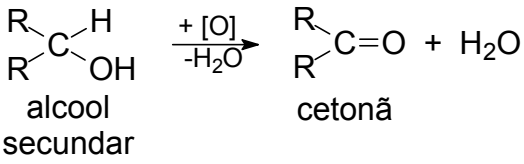
  - caracter acid:



  - transformare în derivați halogenați (vezi acolo)

  - oxidare:



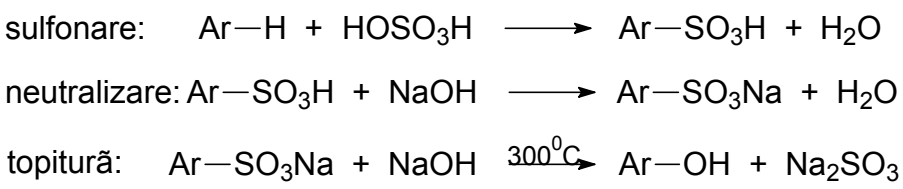


  - esterificare, tratare cu acizi anorganici sau acizi carboxilici

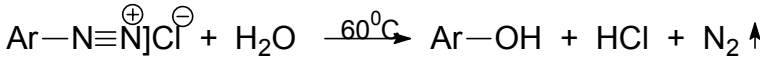
B. Fenoli

- Fenolii au formula Ar–OH , grupa hidroxil este legată direct de nucleul aromatic.
- Preparare:

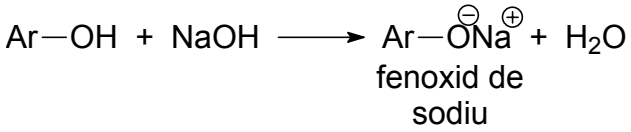
  - topirea alcalină (Kekulé) a sărurilor de sodiu ale acizilor aril sulfonici



- în laborator fenolii se obțin prin hidroliza sărurilor de diazoniu ale aminelor primare aromatice (vezi cap. Comp. organici cu azot)



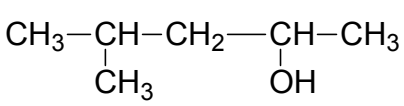
- Reacții chimice:
  - reacțiile grupei funcționale: aciditate, eterificare, esterificare, colorație cu $FeCl_3$. Aciditatea fenolilor ($K_a \sim 10^{-10}$) este mai mare ca cea a alcoolilor, fenolii reacționează cu soluție apoasă de hidroxid:

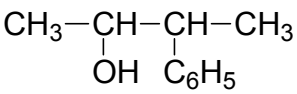


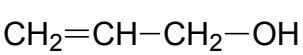
  - substituție la nucleu: inelul aromatic din fenol este foarte reactiv, substituția decurge în pozițiile *orto* şi *para*.

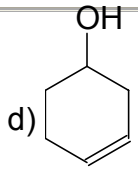
Probleme

8.1 Denumiți compuşii:

a) 

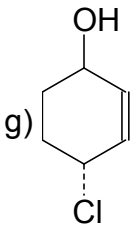
b) 

c) 

d) 

e) $CH_3-\underset{\underset{OH}{|}}{CH}-\underset{\underset{CH_2-CH_2-CH_3}{|}}{CH}-CH_2-CH_3$

f) $HOCH_2-CH_2-\underset{\underset{CH_3}{|}}{CH}-CH_2-OH$

g) 

8.2 Scrieți formulele structurale ale alcoolilor izomeri cu formula moleculară $C_6H_{14}O$. Câți din aceştia sunt alcooli primari, secundari şi respectiv terțiari? Câți atomi de carbon asimetrici identificați la izomerii de mai sus?

8.3 Scrieți alcooli izomeri cu formula moleculară $C_8H_{10}O$ care au ca element de structură un inel de benzen?

8.4 Propuneți succesiuni de reacție pentru a realiza transformările:

a) metan ⟶ metanol (2 variante)

b) etenã ⟶ etanol (2 variante)

c) propenã ⟶ alcool izopropilic

⟶ alcool alilic

⟶ alcool propilic

d) ciclohexan ⟶ ciclohexanol

⟶ 1,2-ciclohexandiol

e) toluen ⟶ alcool benzilic

f) izobutan ⟶ alcool *t*-butilic

8.5 Care sunt alcoolii $C_5H_{12}O$ care se pot obține prin adiția apei la o alchenă C_5?

8.6 Care din alcoolii următori **nu** se poate obține prin adiția apei la o alchenă:

A: izopropanol
B: etanol
C: propanol
D: *t*–butanol
E: izobutanol
F: 2–feniletanol

a) A, B, C b) B; C; D c) A; C; F d) C; D; E e) C; E; F f) D; E; F.

8.7 Care din alcoolii următori rezulta în urma reacției unei cetone cu H_2/cat. Ni

A: izopropanol
B: propanol
C: *t*–butanol
D: ciclopentanol
E: izobutanol
F: 1–feniletanol

a) A, B, C b) D, E, F c) B, C, D.
d) C, D, F e) A, B, F .f) B, D, F

8.8 Câți din alcooli $C_6H_{14}O$ de la problema 8.2 se pot prepara prin adiția apei la o alchenă C_6?

a) 12 b) 10 c) 9
d) 11 e) 8 f) 7

8.9 În care din următoarele reacții rezultă 2–butanol:

A. adiția apei la 1–butenă
B: adiția apei la butadienă
C: adiția apei la 1–butină
D: adiția apei la 2–butenă
E: clorurarea *n*–butanului şi hidroliză
F: adiția apei la 2–butină şi apoi H_2/Ni.

a) A, B, C, D b) B, C, E, F c) B, D, E, F
d) A, D, E, F e) A, C, D, E f) A, C, E, F

8.10 Obțineți glicerina din propenă prin mai multe variante.

8.11 Atribuiți următoarele valori ale punctelor de fierbere în ^{0}C: 117,5; 108; 99,5; 82,4 alcoolilor $C_4H_{10}O$ izomeri. Explicați alegerea făcută.

8.12 Scrieți ecuațiile chimice ale transformărilor pe care la suferă *n*–propanolul în prezență de:

a) HCl
b) H_2SO_4 la rece
c) Na
d) CH_3COOH, cat. H_2SO_4
e) H_2SO_4 la temperatură
f) produs c + CH_3Br
g) Cu, 600^{0}C
h) $K_2Cr_2O_7 + H_2SO_4$
i) produs a + produs c
j) HNO_3, cat H_2SO_4

8.13 Câți din alcooli de la problema 8.2 reacționează cu reactivul Jones (CrO_3/H_2SO_4)?

a) toți; b) 10; c) 12; d) 14; e) 6; f) 8.

8.14 Cum se pot realiza transformările:

a) 1–propanol → 2–propanol
b) izobutanol → t–butanol
c) ciclopentanol → 1,2–ciclopentadiol
d) 2–propanol → 1–propanol

8.15 Cu care dintre următorii reactivi reacționează ciclopentanolul:

A: Na	B: etanol	C: acid acetic, cat. H_2SO_4
D: KOH	E: H_2SO_4	F: acid cianhidric

a) A, C, E	b) A, B, C	c) B, C, D
d) B, C, F	e) D, E, F	f) A, E, F

8.16 Propuneți căi de sinteză pentru obținerea următorilor eteri:

a) $CH_3–O–C_2H_5$ (2 variante)
b) $C_2H_5–O–C_2H_5$
c) $CH_2=CH–CH_2–O–CH_3$ (2 variante)
d) $C_6H_5–O–C_2H_5$

8.17 Cu care dintre reactivii următori reacționează alcoolul *p*–hidroxibenzilic în raport molar de 1:2 (alcool:reactiv)

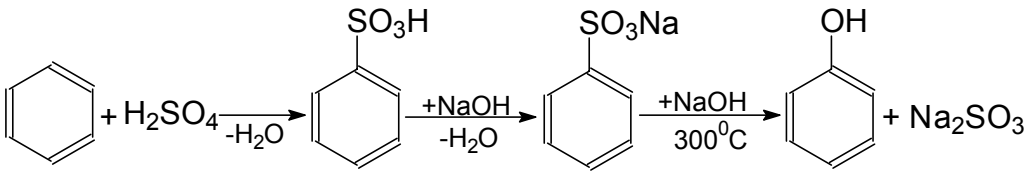
A: NaOH	D: CH_3COCl
B: C_6H_5COOH	E: CH_3OH
C: Na	F: $FeCl_3$

a) A, C	b) A, B, C	c) C, D
d) C, D, E	e) A, F	f) C, E, F

8.18 Se obține metanol din gazul de sinteză cu un conținut de 25% volume oxid de carbon. Amestecul gazos final conține 5% volume oxid de carbon. Calculați randamentul de reacție.

8.19 Calculați cantitatea în moli de dicromat de potasiu stoechiometric necesară pentru a oxida în mediu de acid sulfuric, 20,1g amestec echimolecular de 1–propanol şi 2–butanol ştiind că produsul organic rezultat este constituit din doi compuşi cu grupe funcționale diferite.

8.20 Procedeul clasic de fabricare industrială a fenolului (Kekulé) se bazează pe succesiunea:



Deoarece pentru ultima etapă este necesară o încălzire cu hidroxid de sodiu la 300^0C procesul este denumit topire alcalină sau fuziune alcalină. Aplicați procedeul de mai sus pentru a obține:

a) α–naftol
b) β–naftol
c) resorcină
d) *p*–crezol

8.21 Scrieți ecuațiile reacțiilor fenolului cu:

a) NaOH
b) $NaHCO_3$
c) Br_2/H_2O
d) HNO_3
e) $FeCl_3$
f) produs ***a*** + 1–cloropropan
g) CH_3–OH
h) $(CH_3CO)_2O$
i) H_2SO_4
j) produs ***a*** + clorură de benzoil

8.22 Formulați ecuațiile *p*–crezolului cu:

a) NaOH
b) Br_2/H_2O
c) HNO_3
d) produs **a** + CH_3I
e) produs **a** + CH_3–COCl
f) H_2SO_4

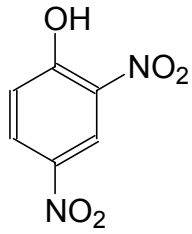
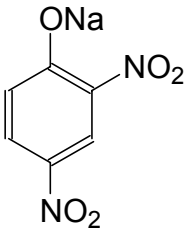
8.23 Scrieți ecuațiile reacțiilor α– şi respectiv β–naftolului cu:

a) NaOH b) HNO_3 c) produs a + CH_3Br.

8.24 Discutați reacțiile acido – bazice :

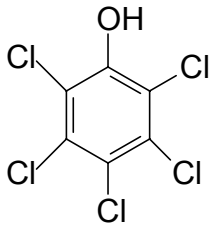
a) $C_6H_5—OH$ + NaOH $\rightleftharpoons$ C_6H_5 - ONa + H_2O
Ka ~ 10^{-10} Ka ~ 10^{-16}

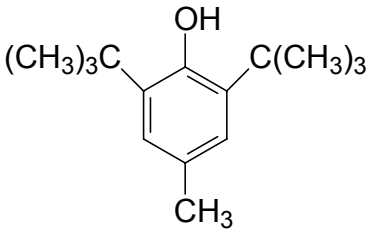
b) $C_6H_5—OH$ + $NaHCO_3$ $\rightleftharpoons$ C_6H_5 - ONa + H_2CO_3
Ka ~ 10^{-10} Ka_1 ~ 10^{-7}

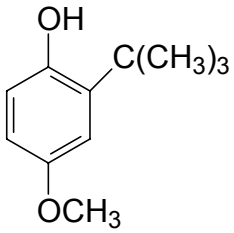
c)  + $NaHCO_3$ $\rightleftharpoons$  + H_2CO_3

Ka ~ 10^{-4} Ka_1 ~ 10^{-7}

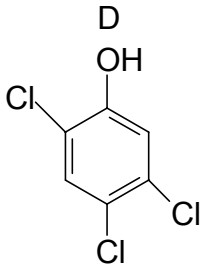
8.25 Fenolul serveşte ca materie primă pentru sinteza unor compuşi cu aplicație practică importantă. O parte din aceşti compuşi sunt următorii:

A

pentaclorofenolul
(conservarea lemnului)

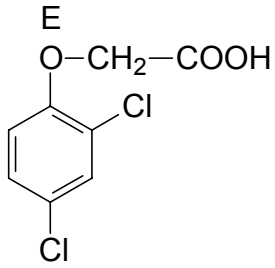
B


C


fenoli butilati
(conservanti alimentari)



2,4,5 - triclorofenol
(intermediar pentru un antiseptic folosit la spitale)



2,4 -D
acid 2,4 - diclorofenoxiacetic
(ierbicid)

a) Propuneți metoda de preparare pentru A;

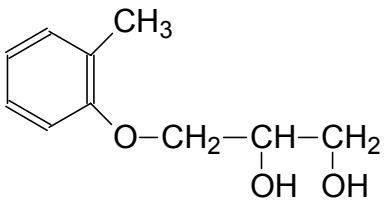
b) Obțineți B;

c) Alcătuiți o succesiune de etape pentru sinteza lui C pornind de la hidrochinonă;

d) Prezentați sinteza lui D;

e) Cum se obține 2,4–diclorofenolul? Ce grupe funcționale recunoaşteți în formula structurală a compusului 2,4–D?

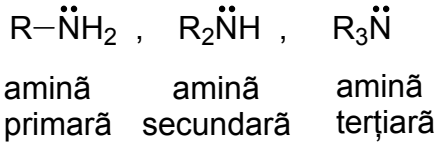
8.26 Compusul următor este folosit în medicină ca sedativ şi relaxant muscular.



Propuneți o sinteză pentru acest compus biologic activ pornind de la toluen.

Cap. 9. Compuşi organici cu azot

- Aminele sunt compuşi organici derivați de la amoniac:



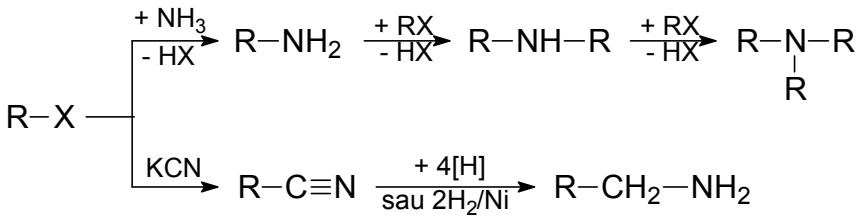
aminã primarã | aminã secundarã | aminã terțiarã

Atomul de azot este hibridizat sp^3, cei trei substituenți sunt orientați spre trei colțuri ale tetraedrului. Perechea de electroni neparticipanți ocupă cel de al patrulea colț.

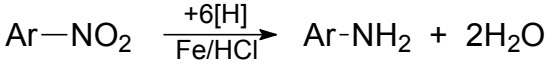
- Preparare:

  - alchilarea amoniacului cu derivați halogenați (Hofmann)

  - reducerea (hidrogenarea catalitică) a nitrililor

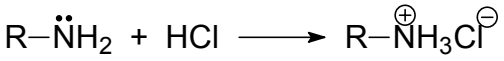


  - reducerea nitroderivaților aromatici:



- Reacții chimice:

  - bazicitate: aminele reacționează cu acizii Bronsted (acizi protici) întocmai ca amoniacul:

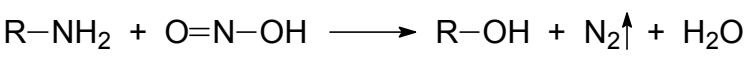


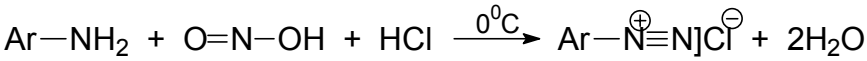
Bazicitatea descreşte în ordinea:

	amine alifatice	> NH_3 >	amine aromatice
K_b	$\sim 10^{-4}$	10^{-5}	$\sim 10^{-10}$

- alchilare şi acilare la atomul de azot

- reacția cu acidul azotos: aminele primare alifatice dau alcooli iar cele aromatice dau săruri de diazoniu foarte importante în sinteze de laborator şi în procese industriale





Reacția se numeşte reacție de diazotare, acidul azotos nestabil se obține "în momentul reacției" dintr-o sare a sa, $NaNO_2$ (nitrit de sodiu), prin deplasare cu un acid tare, acidul clorhidric.

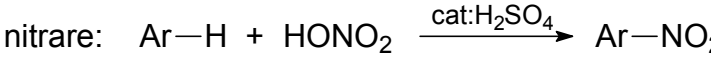
- anilina, $C_6H_5NH_2$ are inelul aromatic foarte reactiv pentru substituții aromatice orientate în pozițiile *orto* şi *para*.

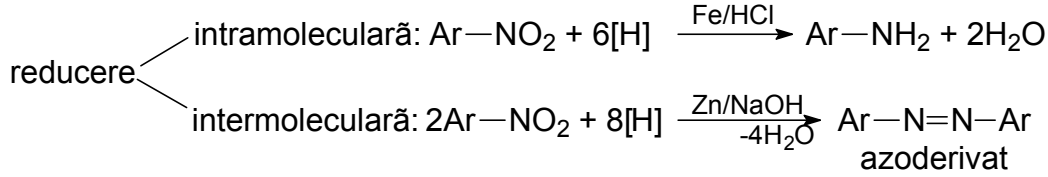
- compuşii organici care derivă de la acidul azotic sunt:

$R–O–NO_2$ nitrați (esteri)

$R–NO_2$ nitroderivați

- nitroderivații aromatici $Ar–NO_2$, accesibili prin reacția de nitrare dau prin reducere amine primare şi azoderivați:





Scheletul de azoderivat se întâlneşte la o clasă de compuşi numită coloranți azoici folosită în practică.

Probleme

9.1 Se cere să se stabilească:

a) numărul de amine primare cu formula moleculară C_4H_9N,
b) numărul de amine secundare cu formula moleculară $C_5H_{11}N$,
c) numărul de amine terțiare cu formula moleculară $C_6H_{13}N$.

9.2 Numărul de amine cu formula moleculară $C_8H_{11}N$ cu o grupă fenil este de:

a) 9; b) 7; c) 5; d) 4; e) 6; f) 8.
Răspundeți fără a ține seama de izomeria optică posibilă.

9.3 Ce compuşi se pot obține prin reacția bromurii de etil cu amoniac la diferite rapoarte molare?

9.4 Preparați aminele următoare din materiile prime indicate:

a) etilamină din etenă;
b) propilamină din etenă;
c) N–metiletilamină din metan;
d) Izopropilamină din acetonă;
e) N,N–dimetilciclopentilamină (ciclopentan, CH_4).

9.5 Obțineți pornind de la hidrocarburi următoarele amine:

a) benzilamina;

b) ciclohexilamina;

c) *p*–anisidina;

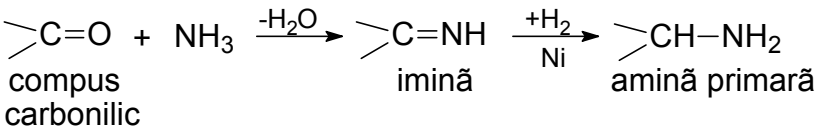
d) *m*–nitroanilina;

e) *m*–fenilendiamina;

f) α–naftilamina.

9.6 O metodă de preparare a aminelor primare porneşte de la compuşi carbonilici şi parcurge două etape:

- condensare (eliminare de apă) şi hidrogenare catalitică;



Aplicați această cale pentru a obține:

a) izopropilamina;

b) *sec*-butilamina;

c) 1-feniletilamina;

d) benzilamina;

e) ciclopentilamina;

f) *t*-butilamina.

9.7 Scrieți formule de structură ale următoarelor amine:

A: 1–feniletilamina;

B: 2–feniletilamina;

C: 1–fenilpropilamina;

D: 3–fenilpropilamina;

E: 1–fenilizopropilamina (amfetamina, stimulent al sistemului nervos central).

Propuneți sinteze pentru aceste amine şi anume:

A şi C pornind de la benzen;

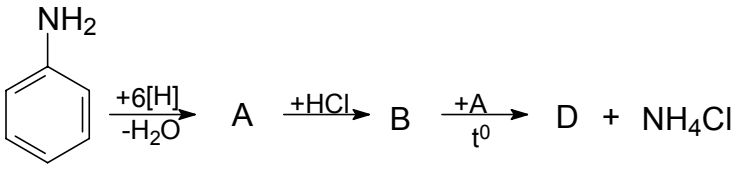
B pornind de la toluen;

D pornind de la aldehidă cinamică (aldehida din lemnul de scorțişoară) $C_6H_5-CH=CH-CH=O$

E pornind de la alilbenzen.

9.8 Preparați amina secundară cu formula moleculară $C_6H_{11}N$ pornind de la un singur derivat halogenat.

9.9 Completați structurile necunoscute din secvența următoare:



9.10 Propuneți succesiuni de reacții pentru a prepara etilendiamina şi 1,4–diaminobutan (putrescina) pornind de la metan şi compuşi anorganici.

9.11 Rezultă izopropilamină în următoarele reacții:

A: propenă + HCl, apoi tratare cu NH_3;
B: propenă + HCl, apoi tratare cu CH_3NH_2;
C: etenă + HCl, apoi tratare cu NaCN şi H_2/Ni;
D: condensarea acetonei cu amoniac şi apoi H_2/Ni;

a) A. B; b) A. C; c) A. D; d) B. C; e) B. D; f) A. B. D.

9.12 Benzilamina rezultă în reacțiile:

A: toluen + Cl_2 / cat. $AlCl_3$, apoi NH_3;
B: toluen + Cl_2 / hν, apoi NH_3;
C: toluen + HNO_3 / H_2SO_4, apoi reducere;

D: benzonitril + $2H_2$/Ni;

E: benzaldehidă + NH_3, apoi H_2/Ni.

a) A. B. E; b) A. D. E; c) B. C. D; d) B. C. E; e) B. D. E; f) C. D. E.

9.13 Scrieți ecuațiile reacțiilor etilaminei cu următorii reactivi. Denumiți produşii de reacție.

a) HCl
b) C_6H_5-COCl
c) $NaNO_2$ + HCl, O^0
d) $(CH_3CO)_2O$
e) H_2SO_4 la rece
f) CH_3Br, diverse cantități.

9.14 Formulați ecuația reacției de acetilare cu anhidrida acetică şi de benzoilare cu clorura de benzoil la următoarele amine:

a) *n*-propilamina
b) dimetilamina
c) *p*-toluidina
d) trimetilamina
e) ciclohexilamina.

Denumiți produşii rezultați.

9.15 Care este produsul de reacție rezultat la tratarea aminelor de mai jos cu nitrit de sodiu şi acid clorhidric la 0^0C:

a) izobutilamina
b) α–naftilamina
c) N,N–dimetilpropilamina
d) ciclopentilamina
e) N–metiletilamina
f) N,N–dimetilanilina.

9.16 Cu care dintre reactivii următori reacționează dietilamina:

A: NaOH B: H_2SO_4 C: CH_3COCl
D: CH_3Br E: KCl F: $NaNO_2$

a) A. B. C; b) A. B. D; c) B. C. D; d) B. C. F; e) D. E. F; f) B. C. F.

9.17 Scieți următoarele reacții de substituție la nucleul anilinei:

a) nitrare

b) sulfonare

c) bromurare.

Dintre reacțiile de mai sus aplicați reacția de sulfonare la α–naftilamină.

9.18 Scrieți ecuația reacției de diazotare a aminelor primare aromatice. Aplicați această reacție la anilină şi respectiv *p*–nitroanilină.

9.19 Sarea de diazoniu a acidului sulfanilic are structură amfionică. Scrieți ecuația chimică de obținere a ei.

9.20 Formulați etapele ce se parcurg pentru a realiza transformările:

a) toluen → acid *p*–toluic (acid *p*–metilbenzoic)

b) toluen → *o*–crezol (două variante)

c) naftalină → α–iodonaftalină

d) benzen → *m*–iodoclorobenzen.

9.21 Scrieți reacția de cuplare dintre sarea de diazoniu a anilinei şi următoarele componente de cuplare:

a) N,N–dimetilanilina

b) *p*–toluidina

c) α–naftol

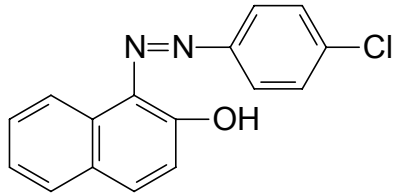
d) anisol

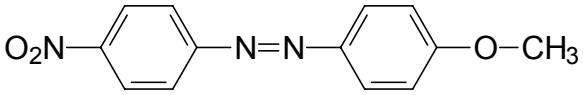
e) β–naftol

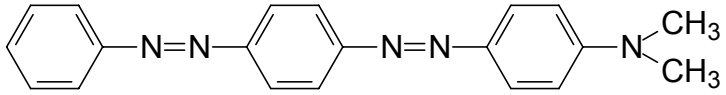
f) acid salicilic (acid *o*-hidroxibenzoic).

9.22 Care sunt componentele din care se sintetizează colorantul indicator metiloranj?

9.23 Obțineți azoderivații de mai jos pornind de la hidrocarburi:

a) 

b) 

c) 

9.24 Scrieți reacția de nitrare la următorii compuşi aromatici:

a) benzen
b) toluen
} mono, di și trinitrare

c) clorobenzen

d) acid benzoic

e) naftalină (mono şi dinitrare).

9.25 Identificați amina aromatică folosind următoarele date experimentale:

a) clorhidratul aminei conține 20,7% clor;

b) amina nu reacționează cu anhidrida acetică.

9.26 Clorhidratul unei amine are masa moleculară 95,5 g/mol. Ce formule structurale corespund clorhidratului? Scrieți ecuația reacției clorhidratului cu nitrit de sodiu la 0^0C.

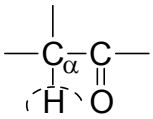
9.27 Calculați cantitatea de fenol care se obține pornind de la 1 mol nitrobenzen dacă fiecare etapă decurge cu randament de 80%.

9.28 Scrieți ecuațiile reacțiilor de obținere a colorantului *p*–aminoazobenzen (galben de anilină). Calculați cantitatea de colorant care se obține din 0,2 moli anilină dacă fiecare etapă decurge cu randamentul de 80%.

9.29 Propuneți succesiunea de reacții prin care 1–butanolul se transformă în:
a) *n*–butilamină; b) *n*–propilamină; c) *n*–pentilamină.

Cap. 10. Compuşi carbonilici

- Aldehidele $R-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-H$ şi cetonele $R-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-R'$ sunt compuşi organici care conțin grupa funcțională carbonil $>C=O$. Atomul de carbon este hibridizat sp^2. Caracteristic pentru această grupă nesaturată sunt reacțiile de adiție. Atomul de hidrogen de la atomul de carbon C_α are caracter acid

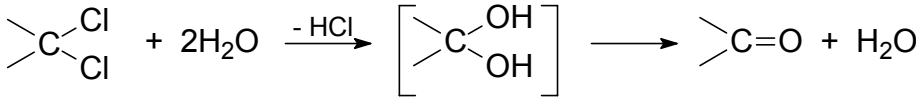


- Preparare:
  - oxidarea alcoolilor: alcoolii primari dau prin oxidare blândă aldehide; alcoolii secundari se transformă prin oxidare în cetone:

$$R-CH_2-OH + [O] \xrightarrow{Cr\ VI} R-CH=O + H_2O$$

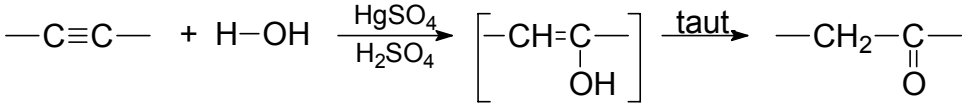
$$R-\underset{\underset{R'}{|}}{CH}-OH + [O] \xrightarrow{Cr\ VI} R-\underset{\underset{R'}{|}}{C}=O + H_2O$$

- hidroliza bazică a derivaților dihalogenați geminali:



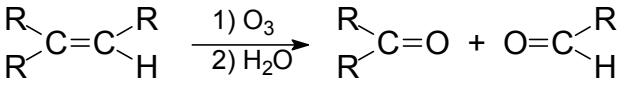
diol geminal

- adiția apei la acetilene (reacția Kucerov):

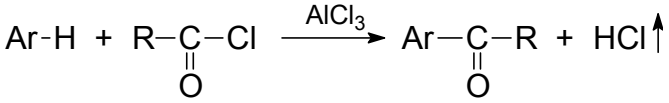


enol

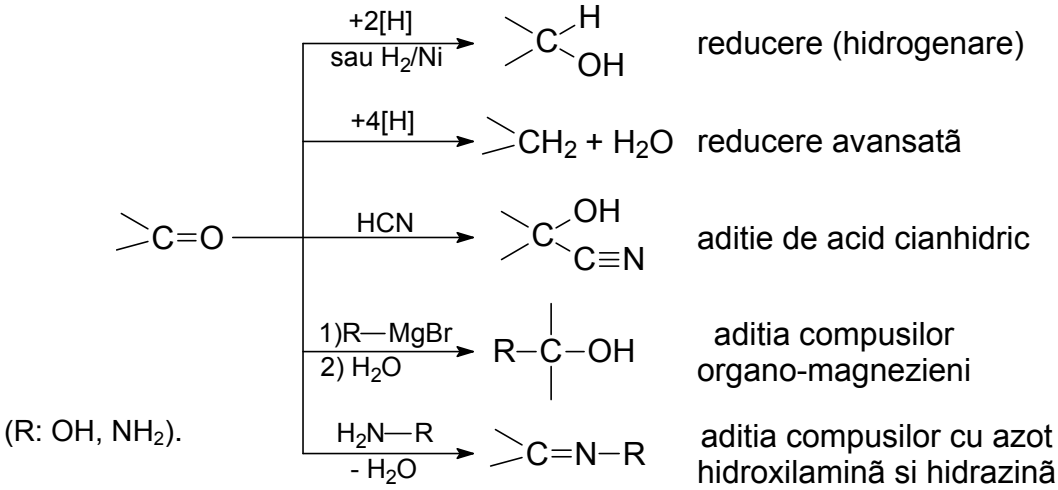
- oxidarea alchenelor:



- reacția de acilare Friedel-Crafts a compuşilor aromatici:

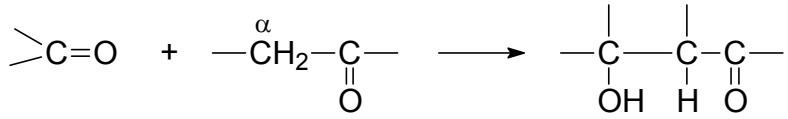


- Reacții chimice:
  - reacții de adiție comune aldehidelor şi cetonelor:

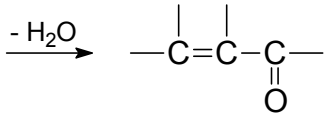


(R: OH, NH_2).

- condensarea aldolică (adiție) şi condensare crotonică (eliminare):



componentă carbonilică | componentă metilenică | produs aldolic (cetolic)



produs crotonic
compus carbonilic α,β-nesaturat

- reacții specifice aldehidelor: oxidare, autooxidare, oxido-reducere.

Probleme

10.1 Scrieți formulele structurale ale compuşilor carbonilici izomeri cu formula moleculară $C_6H_{12}O$ (nu țineți seama de izomerii optici). Câte aldehide şi câte cetone corespund acestei formule?

10.2 Corespunzător formulei moleculare $C_{10}H_{12}O$ scrieți formulele structurale ale compuşilor carbonilici izomeri care au o grupă fenil (C_6H_5). Denumiți izomerii. Marcați atomii de carbon asimetrici (atomi substituiți cu patru substituenți diferiți).

10.3 Scrieți formulele structurale ale compuşilor:

a) acetonă
b) benzaldehidă
c) trimetilacetaldehidă
d) acetofenonă
e) acroleina
f) fenilacetaldehidă
g) cloral
h) 2–butenal
i) 3–metil–2–ciclohexenona
j) aldehidă salicilică

10.4 Scrieți ecuațiile cu toate etapele pentru obținerea compuşilor carbonilici:

a) formaldehidă din metan — 3 variante
b) acetaldehidă din metan sau din etenă
c) benzaldehidă din toluen — 2 variante
d) acetonă din propenă — 2 variante industriale
e) 2–butanonă
f) ciclohexanonă din fenol — 2 variante industriale

10.5 Formulați ecuațiile chimice pentru prepararea compuşilor carbonilici din materiile prime indicate:

a) etilbenzen, α-feniletanol, benzen, 2–fenil–2–butanol, izopropilbenzen → acetofenonă

b) propanol, 2–pentanol, etanol, 2–metil–3–pentanol → aldehidă propionică

10.6 Care dintre compuşii următori se pot obține prin succesiunea:

alchenă $\xrightarrow{+H_2O}$ alcool $\xrightarrow{-H_2}$ compus cabonilic

A: acetaldehida
B: propionaldehida
C: acetona
D: 2–butanona
E: ciclohexanona
F: fenilacetaldehida

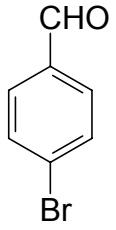
a) A, B, C, D; b) B, C, D, E; c) A, C, D, E d) A, C, E, F; e) C, D, E, F; f) toți.

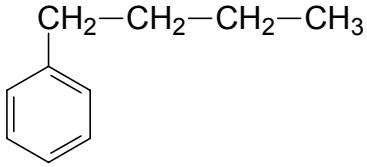
10.7 Care dintre compuşii următori se pot obține prin reacție Kucerov:

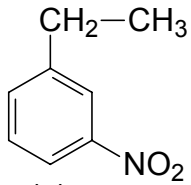
A: acetaldehida
B: propionaldehida
C: dietilcetona
D: 1–fenil–1–propanona
E: 2–butanona
F: 2,4–dimetil–3–pentanona

a) A, B, C b) A, C, D c) C, D, E d) A, C, D, E e) A, C, D, F f) B, C, E, F

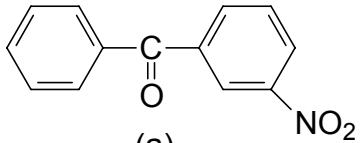
10.8 Dați denumirea compuşilor următori. Formulați şi metoda de preparare.

A: 

B: 

C: 

(a)

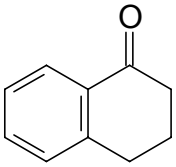
D: 

(a)

Atenție: nitrobenzenul nu dă reacție de alchilare sau acilare Friedel-Crafts

10.9 Formulați etapele preparării:

a) *p*–metoxibenzaldehidei din toluen

b) 

α–tetralonei din naftalină.

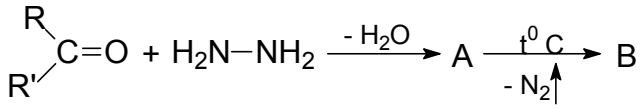
10.10 Scrieți ecuațiile următoarelor transformări pe care le suferă aldehida propionică:

a) H_2/Ni, pres.; temp
b) aer
c) HCN
d) Zn(Hg)/HCl
e) autocondensare
f) $H_2N–OH$ (- H_2O)
g) produs c + H_2O exces
h) produs e + H_2/Ni
i) $C_6H_5–MgBr$, apoi H_2O
j) reactiv Fehling
k) produs f, deshidratare
l) $CH_2 = O$ (- H_2O)

10.11 Scrieți ecuațiile reacțiilor pe care le suferă anisaldehida (*p*–metoxibenzaldehida) în prezență de: a) aer; b) soluții de baze tari (NaOH; KOH).

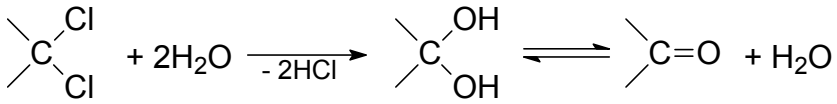
10.12 Repetați reacțiile scrise la problema 10.10 pentru ciclopentanonă. Ce observații faceți?

10.13 Compuşii carbonilici suferă reacții de condensare cu hidroxilamina rezultând oxime. Prin reacție cu hidrazina (raport molar 1:1) rezultă hidrazona A care apoi încălzită în mediu bazic la temperaturi de peste 150^0 C elimină azot şi se transformă în compuşi de tip B.

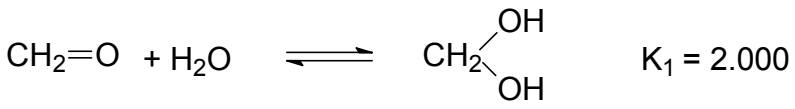


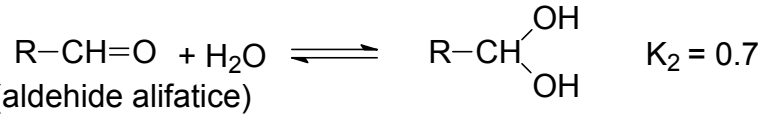
Completați structurile necunoscute de mai sus. Care este rezultatul acestor două etape? Aplicați această succesiune la 1–fenilpropanonă (propiofenonă) şi ciclohexanonă.

10.14 Compuşi carbonilici rezultă prin hidroliza bazică a derivaților dihalogenați geminali.

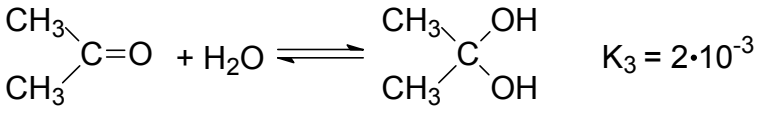


Determinările experimentale ale constantelor de echilibru pentru adiția apei la grupa carbonil sunt prezentate în continuare:





(aldehide alifatice)

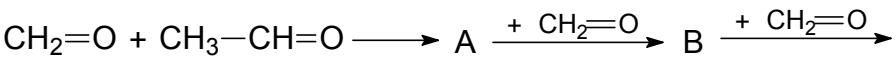


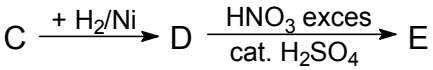
Calculați compoziția la echilibru pentru fiecare caz. Ce concluzie se poate desprinde?

10.15 Formulați ecuațiile reacțiilor de condensare aldolică – crotonică pentru următoarele cazuri:

a) acetonă (2 moli)
b) acetaldehidă + formaldehidă (1 mol)
c) propionaldehidă + benzaldehidă
d) acetofenonă + formaldehidă
e) 2–butanonă (2 moli)
f) benzaldehidă + formaldehidă
g) acetofenonă + benzaldehidă

10.16 Completați structurile necunoscute din şirul de transformări:





10.17 Propuneți metoda pentru obținerea compuşilor:

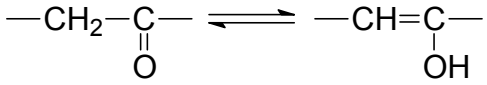
a) aldehidă cinamică (aldehida din lemnul de scorțişoară): C_6H_5 –CH = CH–CH=O
b) 2,2–dimetil–1,3–propandiol
c) dibenzilidenacetona

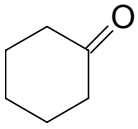
10.18 Reacția de adiție a compuşilor organomagnezieni (compuşi Grignard) la compuşi carbonilici este o metodă sintetică deosebit de valoroasă care permite obținerea unei game foarte variate de alcooli primari, secundari şi terțiari. Aplicați această metodă pentru a prepara:

a) 1–fenil–1–propanol (2 variante)
b) 1–fenil–2–propanol (2 variante)
c) 2–fenil–2–propanol (2 variante)
d) trifenilmetanol
e) 1–metilciclohexanol
f) 3,3–dimetil–2–butanol
g) ciclopentilmetanol

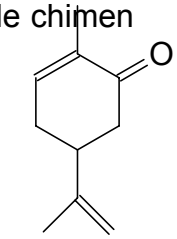
10.19 În reacția de adiție a apei la alchine (Kucerov) intermediarul este un enol (alcool la dubla legătură). Cunoscând valoarea constantei de echilibru pentru fiecare caz, calculați compoziția procentuală a amestecului de tautomeri:

$$K = \frac{[\text{enol}]}{[\text{cetonă}]}$$



C. Compus carbonilic	D. K
$CH_3 – CHO$	$5,9 \cdot 10^{-7}$
$(CH_3)_2CH – CHO$	$1,3 \cdot 10^{-4}$
$CH_3 – CO – CH_3$	$4,7 \cdot 10^{-9}$
	$4,1 \cdot 10^{-7}$

10.20 Carvona $C_{10}H_{14}O$ cu formula de mai jos se găseşte în uleiul de chimen şi uleiul de mărar. Scrieți ecuațiile acestui compus natural cu:



carvona

a) H_2/Ni b) Br_2 exces
c) HCl (2 moli) d) $K_2Cr_2O_7/H_2SO_4$
e) CH_3MgBr

Identificați la structura carvonei unități izoprenice.

10.21 Compusul cu formula moleculară C_4H_6O reacționează cu hidroxilamina şi de asemeni decolorează soluția bazică de $KMnO_4$ (reactiv Baeyer). Scrieți izomerii care îndeplinesc aceste condiții ştiind că aceştia nu conțin atomi de carbon hibridizați *sp*. Care din izomerii de mai sus se poate obține printr-o reacție de condensare?

10.22 Arătați prin succesiuni de reacții cum se poate transforma aldehida propionică în acetonă. Dar transformarea inversă cum se realizează?

10.23 Preparați 1,3–propandiol dacă dispuneți de metan şi reactivi anorganici.

10.24 Completați structurile necunoscute din succesiunea următoare:

$$2A \longrightarrow B\ (C_6H_{12}O_2) \xrightarrow{-H_2O} C\ (C_6H_{10}O) \xrightarrow{\text{Tollens}} D$$

$$\xrightarrow[K_2Cr_2O_7/H_2SO_4]{+[O]} E\ (43{,}24\ \%\text{ - oxigen}) + F$$

Compuşii E şi F sunt solubili în soluție de hidroxid, iar compusul D decolorează apa de brom.

10.25 Stabiliți compoziția molară a amestecului de acetonă şi etil-metil-cetonă care consumă pentru ardere 103,04 L (c.n.) oxigen şi formează 61,2 g apă.

10.26 Din 2,04 g amestec echimolecular format din două aldehide alifatice saturate, termeni consecutivi în seria omoloagă, se formează, prin tratare cu reactiv Tollens, 8,64 g precipitat. Care sunt cele două aldehide?

Cap. 11. Acizi carboxilici

- Grupa carboxil, $-C(=O)-OH$ (sau –COOH , $-CO_2H$) caracterizează acizii organici. Ca şi la compuşii carbonilici atomul de carbon este hibridizat sp^2.
- Proprietatea caracteristică, comună cu acizii anorganici, este aciditatea. Ionul carboxilat care se formează, $-COO^{\ominus}$, este deosebit de stabil.
- Acizii carboxilici sunt asociați prin legături de hidrogen, de aceea au puncte de fierbere ridicate.
- Preparare:

  - oxidarea alchenelor:

$$R-CH=CH-R' \xrightarrow{+\,4[O]} R-\underset{\underset{OH}{|}}{C}=O \;+\; O=\underset{\underset{OH}{|}}{C}-R'$$

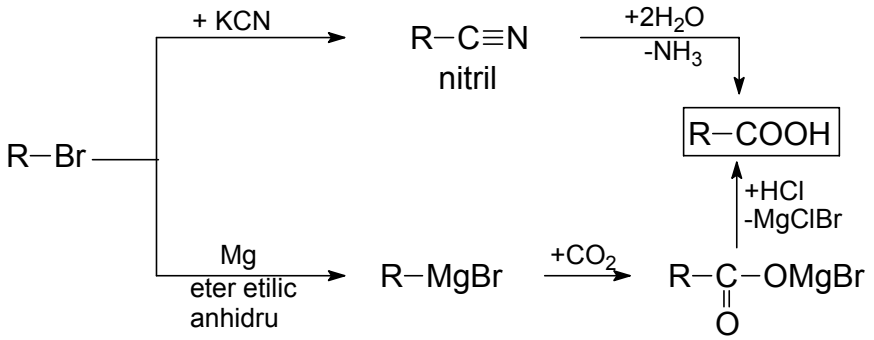
  - oxidarea arenelor la catena laterală:

$$Ar-CH_3 \xrightarrow{+\,3[O]} Ar\text{-}COOH \;+\; H_2O$$

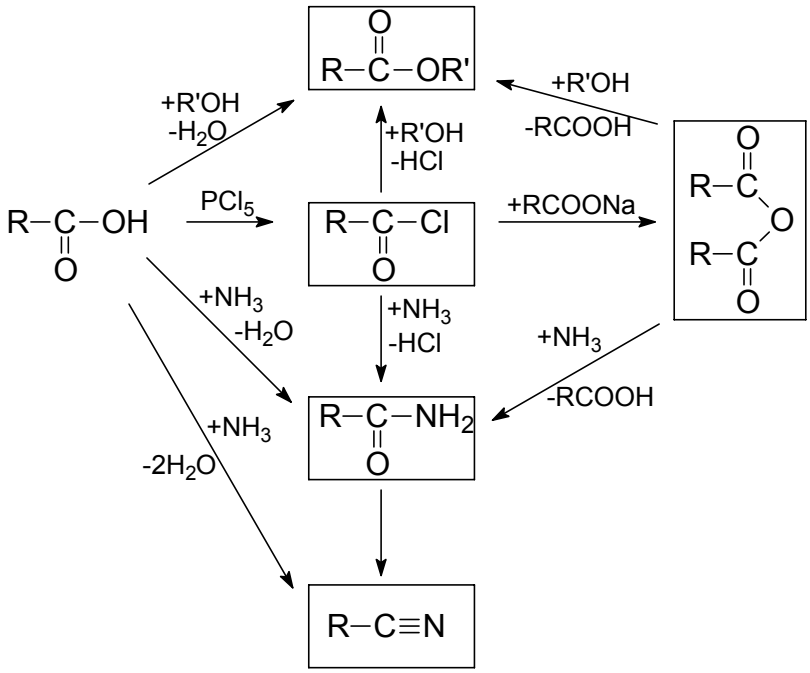
  - oxidarea energică a alcoolilor primari:

$$R-CH_2-OH \xrightarrow{+\,2[O]} R-\underset{\underset{OH}{|}}{C}=O \;+\; H_2O$$

  - pornind de la derivați halogenați
    - prin intermediul nitrililor
    - prin carbonatarea compusilor organo-magnezieni



- Reacțiile caracteristice acizilor carboxilici sunt reacții de transformare în derivați funcționali: cloruri acide, anhidride, esteri, amide şi nitrili.



- Reacția de α - halogenare (clorurare, bromurare) în prezență de fosfor roşu

$$R-CH_2-COOH \xrightarrow[(P_4)]{+Cl_2} R-\underset{Cl}{CH}-COOH + HCl$$

Probleme

11.1 Scrieți şi denumiți acizii carboxilici izomeri cu formula moleculară $C_6H_{12}O_2$. Notați atomii de carbon asimetrici (atomi substituiți cu 4 substituenți diferiți).

11.2 Câți acizi carboxilici izomeri ce conțin o grupă fenil (C_6H_5) corespund formulei moleculare $C_{10}H_{12}O_2$? Denumiți compuşii respectivi, marcați atomii de carbon asimetrici.

11.3 Scrieți structurilor următorilor acizi:

a) acid heptandioic
b) acid 3–cloroftalic
c) acid crotonic
d) acid *trans*–1,2–ciclohexandicarboxilic
e) acid linolic (acid *cis*–*cis* octadecan–9,12–dienoic)
f) acid vanilic (acid 4–hidroxi–3–metoxibenzoic)
g) acid trifenilacetic
h) acid tropic (acid α–hidroximetilfenilacetic)
i) acid 2–hexen–4–inoic
j) acid acrilic

11.4 Cum se pot transforma următorii compuşi în acid butiric? Scrieți etapele şi reactanții necesari.

a) 1–butanol
b) 1–bromopropan
c) 1–pentenă
d) bromură de *n*–butil
e) 4–octenă

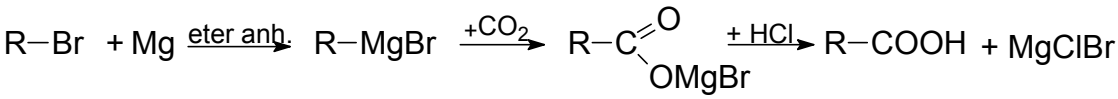
11.5 Preparați prin succesiuni de reacții pornind de la benzen:

a) acid *m*–clorobenzoic
b) acid *p*–bromobenzoic
c) acid fenilacetic

11.6 După cum s-a arătat pentru a realiza transformarea: R–Br $\longrightarrow$ R–COOH se parcurg două etape:

- substituție cu cianură alcalină;
- hidroliza totală a nitrilului intermediar.

Acelaşi rezultat se poate obține şi pe altă cale:



Derivatul halogenat se transformă în compus organo-magnezian iar acesta este tratat cu dioxid de carbon uscat (carbonatarea magnezianului). Reacția seamănă perfect cu reacția de adiție a compuşilor organo-magnezieni la compuşi carbonilici. Din sarea acidului carboxilic se eliberează acidul prin deplasare cu un acid tare, exemplu acidul clorhidric.

Aplicați cele arătate mai sus pentru a realiza transformările:

a) alcool izobitilic ⟶ acid izovalerianic (acid 3 - metilbutanoic)

b) izobutenã ⟶ acid pivalic (acid trimetilacetic)

11.7 Formulați etapele ce se parcurg pentru a realiza transformările:

a) etenã ⟶ acid propionic

b) propenã ⟶ acid izobutiric

c) propenã ⟶ acid vinilacetic

d) etanol ⟶ acid succinic

11.8 Cum se pot transforma compuşii următori în acid benzoic?

a) toluen (2 variante)

b) alcool benzilic

c) acetofenonă

d) nitrobenzen

e) bromobenzen

11.9 Propuneți o cale de sinteză pentru acidul 3–fenilpropionic (acidul hidrocinamic) una din materiile prime fiind toluenul.

11.10 Prezentați sintezele industriale ale următorilor acizi:

a) acid formic
b) acid acetic
c) acid benzoic
d) acid adipic
e) acid ftalic
f) acid tereftalic
g) acid maleic
h) acid oxalic

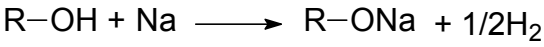
11.11 Calculați pH-ul unei soluții de acid formic de concentrație 10^{-3}M, constanta de aciditate fiind $K_a = 17,6 \cdot 10^{-5}$ (25^0 C). Efectuați calculul şi pentru o soluție de aceeaşi concentrație de acid acetic pentru care $K_a = 1,8 \cdot 10^{-5}$ (25^0 C). Discutați aciditatea celor doi acizi.

11.12 Calculați constantele de aciditate ale următorilor acizi pentru care se dau valorile pKa:

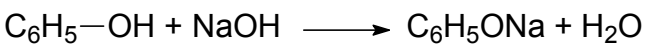
Acidul	Formula	pKa
acid fluoroacetic	F–CH_2–COOH	2,59
acid cloroacetic	Cl–CH_2–COOH	2,85
acid bromoacetic	Br–CH_2–COOH	2,89
acid fenilacetic	C_6H_5–CH_2–COOH	4,31
acid propionic	CH_3–CH_2–COOH	4,88
acid acetic	CH_3–COOH	4,75

Comparați aciditatea acestora, motivați răspunsul.

11.13 Pentru transformarea alcoolilor în alcoxizi se tratează alcoolii cu sodiu metalic:

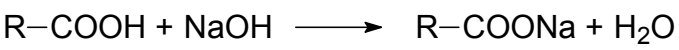


Pentru obținerea fenoxizilor din fenoli aceştia se tratează cu o soluție apoasă de hidroxid de sodiu:



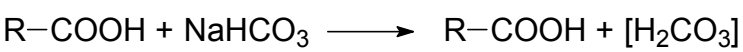
$K_a \sim 10^{-10}$ $K_a \sim 10^{-16}$

Sărurile de sodiu ale acizilor carboxilici se pot obține în două moduri prin neutralizare cu soluții bazice:



$K_a \sim 10^{-5}$ $K_a \sim 10^{-16}$

sau prin tratare cu o soluție apoasă de bicarbonat de sodiu:



$K_a \sim 10^{-5}$

Cunoscând valorile pK_a-ului acidului carbonic

$pK_{a1} = 6,37$ şi $pK_{a2} = 10,25$

justificați cea de a doua cale de obținere.

11.14 Calculați pH-ul unei soluții 10^{-4} M de acid trifluoroacetic care are $pK_a = 0,23$.

11.15 Tabelul următor conține constantele de aciditate ale acizilor dicarboxilici:

Numele	Formula	$K_1 \cdot 10^5$	$K_2 \cdot 10^5$
acid malonic	HOOC–CH_2–COOH	140	0,2
acid succinic	HOOC–$(CH)_2$–COOH	6,4	0,23
acid glutaric	HOOC–$(CH)_3$–COOH	4,5	0,38
acid adipic	HOOC–$(CH)_4$–COOH	3,7	0,39

Alegând ca etalon acidul acetic cu constanta de aciditate $K_a = 1,8 \cdot 10^{-5}$, explicați valorile celor două trepte de disociere din tabel.

11.16 Scrieți ecuațiile reacțiilor acidului izovalerianic cu:

a) NaOH
b) Cu
c) CaO
d) NH_3 apos
i) *n* C_3H_7–OH/cat. H_2SO_4
j) produs f + NH_3
e) $SOCl_2$
f) Br_2/fosfor roşu
g) produs ***d***, t^0 C
h) $NaHCO_3$
k) produs ***e*** + C_6H_6/cat. $AlCl_3$
l) produs ***c*** încălzit la 500^0 C elimină $CaCO_3$

11.17 Cum reacționează acidul benzoic cu următorii reactivi:

a) Al
b) KOH
c) H_2/Ni, 20^0 C, 1 at
d) Br_2/cat. Fe
e) NH_3 apos
f) $SOCl_2$
g) HNO_3/H_2SO_4
h) CH_3OH/cat. H_2SO_4
i) produs e încălzit cu P_2O_5
j) produs g + Fe/HCl

11.18 Scrieți ecuațiile chimice prin care acidul fenilacetic se transformă în:

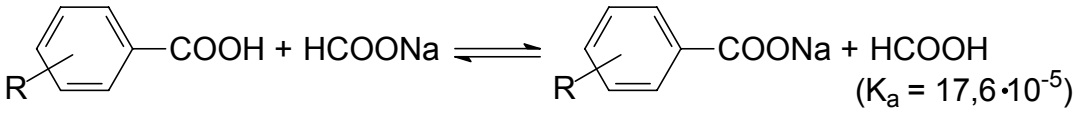
a) fenilacetat de etil (2 variante)
b) fenilacetamidă
c) acid *p*–bromofenilacetic
d) acid α–bromofenilacetic
e) acid *p*–nitrofenilacetic

f) fenilacetonitril

g) acid fenilmalonic

h) acid α–hidroxifenilacetic

11.19 Se consideră echilibrul:



Pentru care din următorii acizi aromatici echilibrul este deplasat spre dreapta?

R în acidul aromatic	H	*p* –CH_3	*m* –NO_2	*o* –NO_2	*p* –Cl	*o* –Cl	*o* –OH	*o* –OCH_3
pK_a	4,20	4,38	3,50	2,17	3,99	2,92	2,98	4,09

11.20 Care dintre următorii acizi permite formarea unei anhidride interne prin eliminare intramoleculară de apă:

A: acid tereftalic
B: acid maleic
C: acid ftalic
D: acid malonic
E: acid succinic
F: acid fumaric

a) A, B, C b) B, C, D c) A, C, E
d) B, C, E e) C, E, F f) A, D, E

11.21 Scrieți structurile acizilor izomeri cu formula moleculară $C_4H_6O_2$.

11.22 Acidul monocarboxilic aciclic saturat cu 9,09% hidrogen conține un număr de atomi de carbon de:

a) 9 b) 8 c) 7 d) 6 e) 5 f) 4

11.23 Care este formula moleculară a acidului dicarboxilic cu compoziția exprimată prin raportul de masă C:H:O: = 12:1:16?

11.24 Scrieți etapele transformării toluenului în acid 3–bromo–4–metilbenzoic.

11.25 Acidul metacrilic, sub forma esterului metilic metacrilatul de metil, se polimerizează formând sticla sintetică Stiplex. Arătați prepararea acidului metacrilic pornind de la acetonă. Scrieți formula structurală a Stiplexului.

11.26 Oxidarea aldehidei crotonice la acid crotonic se face cu:

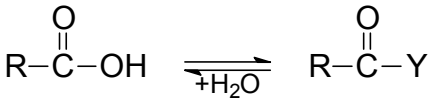
a) O_2/V_2O_5
b) $KMnO_4 + H_2SO_4$
c) reactiv Tollens
d) $K_2Cr_2O_7/H_2SO_4$
e) Br_2/H_2O
f) reactiv Fehling

11.27 Care este raportul între cantitățile de oxigen folosite la oxidarea aceleiaşi mase de naftalină şi benzen în prezența catalizatorului V_2O_5 în vederea obținerii anhidridei ftalice şi respectiv anhidridei maleice?

11.28 Acidul monocarboxilic A care nu decolorează apa de brom reacționează cu clorura de tionil şi formează compusul B a cărui masă moleculară este cu 13,6% mai mare. Stabiliți formula moleculară a acidului, scrieți izomerii care îndeplinesc condiția de mai sus.

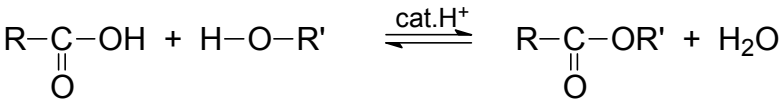
Cap. 12. Derivați funcționali ai acizilor carboxilici

- Derivații funcționali ai acizilor carboxilici (cloruri acide, anhidride, esteri, amide, nitrili) se formează din acizi carboxilici (vezi schema de la cap. 11) prin înlocuirea grupei OH din funcțiunea carboxil. Prin hidroliza derivaților funcționali se reface acidul carboxilic:



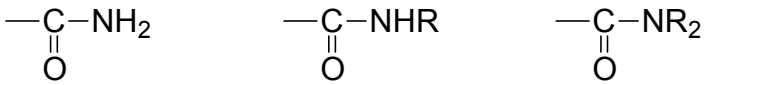
Y: Cl (cloruri acide),
O–COR (anhidride),
OR' (esteri)
NH_2 (amide)

- Reacția de esterificare Emil Fischer este reacția unui acid carboxilic cu un alcool în prezența unui acid tare (H_2SO_4, HCl gazos) folosit drept catalizator:



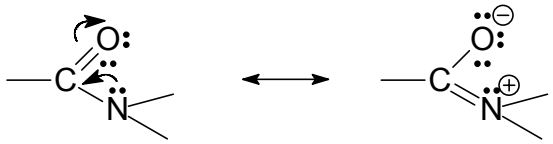
Procesul este reversibil. Reacția se numeşte esterificare, iar reacția inversă se numeşte hidroliză.

- Esterii au miros plăcut, se folosesc în parfumerie şi ca arome alimentare.
- Grăsimile (trigliceridele) sunt esteri <u>naturali</u> ai glicerinei cu acizii graşi (acizi monocarboxilici saturați sau nesaturați cu număr par de atomi de carbon C_4 – C_{24}).
- Grupa funcțională amidă



amidă nesubstituită | amidă N-substituită | amidă N,N-disubstituită

alcătuită formal prin alăturarea a două grupe funcționale carbonil şi amină, diferă de acestea complet ca reactivitate datorită delocalizării electronilor (conjugare p-π):



- Ureea, diamida acidului carbonic, a fost primul compus organic obținut prin sinteză (Wöhler 1828).

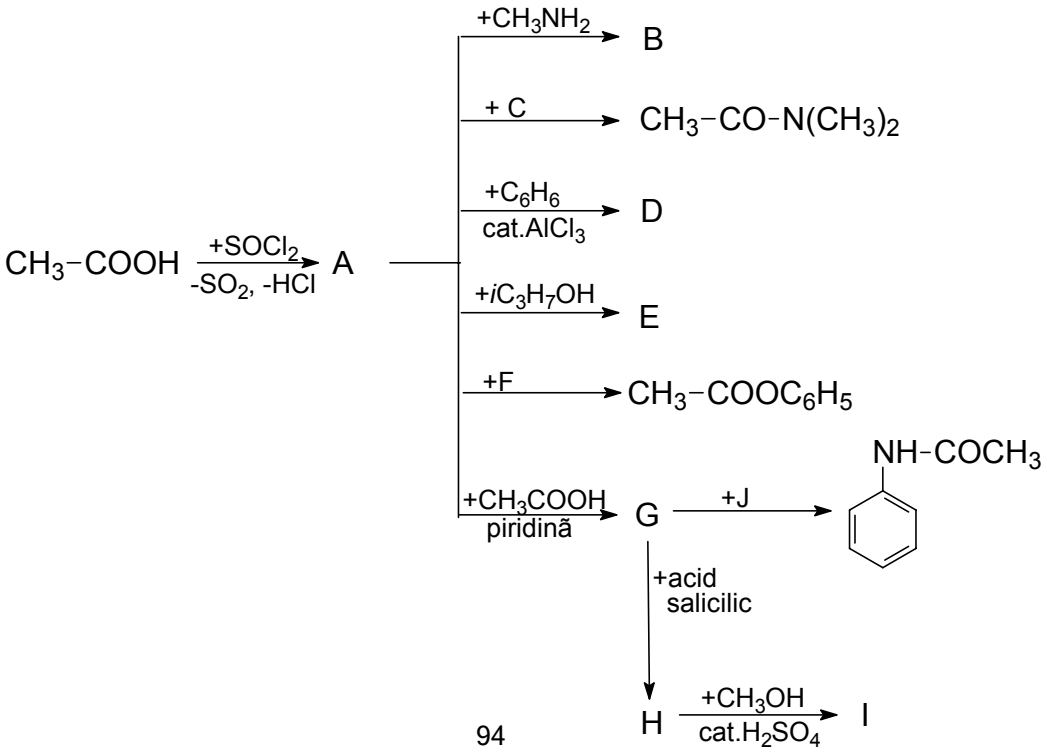
Probleme

12.1 Scrieți formulele de structură ale:

a) clorurilor acide cu formula moleculară C_4H_5ClO

b) nitrililor cu formula moleculară C_5H_9N.

12.2 Completați formulele necunoscute din schema de transformări:



12.3 Anhidrida ftalică este un produs industrial important datorită aplicațiilor sale: coloranți(ex. fenolftaleina), esteri folosiți în industria maselor plastice, poliesteri. Care este metoda industrială de obținere a anhidridei ftalice? Scrieți ecuațiile reacțiilor anhidridei ftalice cu următorii reactivi:

a) H_2O
b) NH_3 apos
c) CH_3OH
d) $(C_2H_5)_2NH$
e) *n* C_4H_9OH exces, cat.H_2SO_4
f) C_6H_6, cat.$AlCl_3$

12.4 Scrieți formulele structurale ale:

a) 9 esteri izomeri cu formula $C_5H_{10}O_2$;
b) 6 esteri izomeri cu formula moleculară $C_8H_8O_2$ şi inel aromatic;
c) 4 diesteri metilici cu formula $C_7H_{12}O_4$.

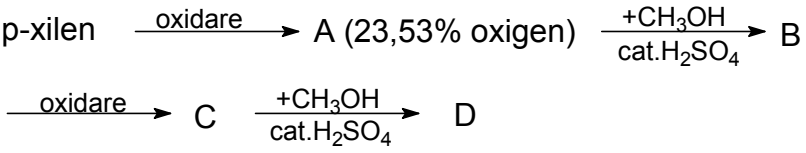
12.5 Preparați următorii esteri:

a) acetat de izopropil (3 variante)
b) acetat de benzil (aroma de iasomie)
c) butirat de izopentil (aroma de pere)
d) benzoat de metil (2 variante)
e) acetat de fenil (2 variante)
f) oxalat de dietil.

12.6 Formulați succesiunea de reacții pentru a prepara acrilat de metil pornind de la metan şi reactivi anorganici.

12.7 Propuneți fazele obținerii malonatului de etil (ester foarte important pentru sinteza organică de laborator şi industrială) pornind de la acid acetic.

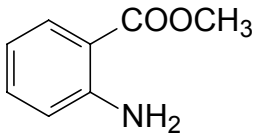
12.8 Completați structurile necunoscute din succesiunea următoare:



12.9 Denumiți următorii esteri. Formulați prepararea fiecăruia pornind de la materia primă indicată.

a) $C_6H_5-CH=CH-COOCH_3$ (benzaldehidă)

b) $CH_3-\underset{\underset{Br}{|}}{CH}-COOCH_2-C_6H_5$ (acid propionic)

c)  (toluen)

d) $CH_3-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-O-CH=CH_2$ (metan)

12.10 Scrieți ecuațiile reacțiilor butiratului de metil cu următorii reactivi:

a) H_2O, cat. H_2SO_4
b) NaOH apos
c) NH_3 apos
d) *n*-C_4H_9OH, cat.
e) $(C_2H_5)_2NH$
f) produs b + C_6H_5-COCl.

12.11 Ce compus rezultă la tratarea benzoatului de metil cu:

a) KOH apos
b) Cl_2/ cat.$AlCl_3$
c) Anilina
d) amestec sulfonitric
e) ciclohexanol, catalizator
f) dietilamina
g) produs d + Br_2, catalizator

12.12 Alcoolul monohidroxilic saturat aciclic cu un conținut de 26,66% oxigen se esterifică cu un acid monocarboxilic saturat. Dacă esterul format conține 58,82% carbon, care sunt formulele de stuctură ale compuşilor de mai sus?

12.13 Prin saponificarea a 0,1 moli ester cu formula brută C_3H_6O se formează 7,4g alcool optic activ (alcool cu patru substituenți diferiți). Care este formula de structură a esterului?

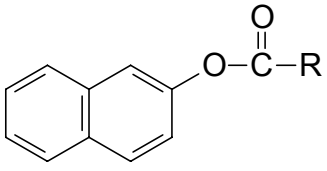
Dacă alcoolul obținut nu ar fi fost optic activ, ce formule de structură ar corespunde esterului?

12.14 6,8g monoester A (cu compoziția exprimată prin raportul de masă C : H : O = 12 : 1 : 4) consumă pentru saponificare 50 mL soluție de hidroxid de sodiu 2N. Determinați formula de structură a esterului A. Dacă la saponificare s-ar fi consumat numai jumătate din volumul de mai sus care ar fi fost structura esterului?

12.15 Un ester cu masa moleculară 116 g/mol formează prin saponificare cu hidroxid de potasiu sare cu masa moleculară 126 g/mol. Care este formula de structură a esterului? Dacă la saponificare rezultă acidul optic activ (sub formă de sare), care este formula de structură a esterului?

12.16 Monoesterul cu formula brută C_2H_3O decolorează apa de brom. Care este formula moleculară a esterului? Scrieți esterii izomeri pentru formula moleculară găsită.

12.17 Denumiți, obțineți, şi scrieți reacția fiecărui compus cu amestec sulfonitric:



A: $R = CH_3$

B: $R = C_6H_5$

12.18 3,6g ester A cu masa moleculară 144 g/mol se saponifică cu 50 mL hidroxid de sodiu 1N formând sarea B şi alcoolatul C cu un conținut de 50% oxigen. Stabiliți formulele moleculare ale lui A şi C. Scrieți formule de structură pentru A conforme cu datele din problemă.

12.19 O cantitate de 0,02 moli monoester A cu masa moleculară 146 g/mol se saponifică cu 160 mL hidroxid de potasiu 0,25M. Care este formula moleculară a esterului A? Ce formule de structură sunt în concordanță cu datele problemei?

12.20 Prin esterificare cu metanol, un acid carboxilic A creşte în greutate cu 15,9%. La acidul dicarboxilic B, prin aceeaşi operație creşterea în greutate este de 19,18%. Identificați cei doi acizi. Scrieți formule de structură pentru acidul B.

12.21 Reacția de esterificare directă dintre un acid carboxilic şi un alcool în prezența acidului sulfuric cu rol de catalizator (esterificare E. Fischer) este un proces de echilibru cu valoarea constantei de echilibru K = 4. Pentru deplasarea echilibrului spre dreapta, în scopul obținerii esterilor cu un randament mai bun se foloseşte unul dintre reactanți în exces, de obicei alcoolul, deoarece esterii comuni sunt esterii metilici şi esterii etilici. Calculați compoziția la echilibru şi randamentul pentru:

$$R{-}COOH + CH_3OH \rightleftharpoons R{-}COOCH_3 + H_2O$$

dacă se porneşte de la 1 mol acid şi: a) 2 moli alcool; b) 3 moli alcool; c) 4 moli alcool.

12.22 Tabelul următor prezintă compoziția medie a unor grăsimi şi uleiuri exprimată în procente de masă:

Grăsimea	ac. palmitic C_{16}	ac. stearic C_{18}	ac. oleic C_{18}	ac. linolic C_{18}	ac. linolenic C_{18}
ulei de măsline	7	3	85	5	-
ulei de palmier	40	6	43	11	-
ulei de arahide	8	3	56	27	-
ulei de in	7	5	16	16	56
ulei de tung	-	-	8	12	80

Se cere să se scrie formulele de structură ale:

a) acidului linolic: acidul *cis,cis*–9,12–octadecadienoic

b) acidului linolenic: acidul *cis,cis,cis*–9,12,15–octadecatrienoic

c) trioleinei, grăsimea principală din uleiul de măsline

d) trigliceridei din uleiul de palmier care conține acid palmitic şi acid oleic

e) trigliceridelor ce conțin 3 acizi diferiți din uleiul de arahide şi uleiul de in.

12.23 Uleiul de cocos conține circa 90% acizi saturați C_8 – C_{18} din care jumătate este acidul C_{12} (acid lauric). Acidul oleic, nelipsit din grăsimi, se găseşte în proporție de circa 8%. Scrieți formulele de structură ale acizilor din uleiul de cocos. Formulați reacția de saponificare a unei dilaurooleine.

12.24 Scrieți ecuațiile reacțiilor trioleinei cu:

a) KOH apos

b) O_3, apoi H_2O

c) H_2/Ni

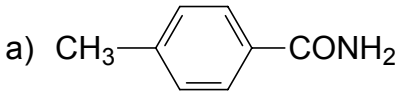
d) Br_2 în CCl_4

e) CH_3OH exces, cat.

12.25 Scrieți formula de structură a sulfatului de lauril sare de sodiu, folosit în compoziția şampoanelor. Cum se poate obține acest compus pornind de la acidul lauric.

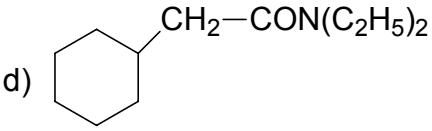
12.26 Scrieți şi denumiți amidele izomere cu formula moleculară C_4H_9NO.

12.27 Denumiți următoarele amide:

a) 

b) $CH_2=CH-CH_2-CH_2-CONH_2$

c) $CH_2=CH-CONH_2$

d) 

e) $CH_3-\underset{\displaystyle Br}{\underset{|}{CH}}-CH_2-CONHCH_3$

12.28 Formulați ecuațiile reacțiilor pentru prepararea amidelor de la problema 12.26.

12.29 Obțineți următoarele amide:

a) propionamida (din etenă)

b) izbutiramida (din propenă)

c) *p*–metilbenzamida (din toluen)

d) acrilamida (din metan)

e) *p*–bromofenilacetamida

f) *m* – nitroacetanilida (din benzen)

12.30 Explicați datele din tabelul următor:

Amide	pt ^0C	pf ^0C
acetamida	82	222
N–metilacetamida	26	204
N,N–dimetilacetamida	20	165

12.31 Scrieți reacția de deshidratare (în prezență de agenți deshidratanți: P_2O_5, PCl_5, anhidridă acetică) a amidelor de la problemele 12.26 şi 12.27.

12.32 În reacția de hidroliză:

$$A\ (C_9H_{11}NO) \xrightarrow{+H_2O} B + C$$

B este o amină saturată aciclică cu 31,11 % N iar C un compus ce nu decolorează apa de brom.

Ce formule de structură au A, B şi C? Obțineți compusul A. Scrieți reacția lui A cu amestec sulfonitric.

12.33 Compusul A cu masa moleculară 117 g/mol conține 82,05 % N iar raportul de masă H : N = 1 : 2. Prin hidroliza lui A se formează compusul B cu masa moleculară 136 g/mol. Aflați formulele moleculare ale celor 2 compuşi. Scrieți izomerii lui A precum şi obținerea lor.

12.34 Compusul A cu formula $C_xH_yN_z$ şi masa moleculară 78 g/mol are un conținut de 35,9 % azot. 1,56 g compus A se hidrogenează cu 0,1 moli H_2. La hidroliză, raportul molar A/H_2O = ¼, se formează compusul D care încălzit dă compusul C cu formula moleculară $C_xH_yO_3$. Care sunt formulele structurale ale lui A, B şi C? Preparați compusul A pornind de la benzen.

12.35 Compusul organic cu azot A are masa moleculară 69 g/mol şi raportul de masă H : N = 1 : 2. Prin hidroliză acidă sau bazică rezultă compusul B cu masa moleculară 88 g/mol. Deduceți formulele structurale necunoscute.

Cap. 13. Izomerie optică

- Compuşii organici care deviază o rază de lumină plan-polarizată se numesc compuşi optic activi. Activitatea optică se datorează asimetriei moleculare.
- O moleculă este asimetrică când există o a doua moleculă care se comportă față de prima ca obiect şi imagine în oglindă, cele două fiind nesuperpozabile. Termenul de moleculă asimetrică este similar cu cel de moleculă chirală (cheir = mână în greceşte; mâna dreaptă şi respectiv stângă sunt obiect şi imagine în oglindă nesuperpozabile).
- Moleculele care diferă prin configurație, adică diferă prin aşezarea spațială a substituenților se numesc enantiomeri. (enantio = opus, în greceşte).
- Atomul de carbon asimetric (chiral) este atomul de carbon substituit cu patru substituenți diferiți.
- Formulele de proiecție Fischer desenează atomii de carbon asimetrici (chirali) în plan. Liniile orizontale desemnează substituenții îndreptați spre privitor, iar liniile verticale substituenții situați în spatele paginii.
- Racemicul este un amestec echimolecular al celor doi enantiomeri.
- Diastereoizomerii sunt stereoizomeri care nu se comportă ca obiect şi imagine în oglindă.
- Pentru *n* atomi de carbon asimetrici (chirali) corespund 2^n stereoizomeri.
- Compuşii *mezo* (mezoforme) au atomi de carbon asimetrici dar sunt optic inactivi deoarece molecula lor are plan de simetrie şi deci nu este asimetrică.
- Compuşii optic activi sunt deosebiți de importanți pentru viață (procesele biochimice).

Probleme

13.1 Definiți următorii termeni:

a) activitate optică
b) rotație specifică
c) chiralitate
d) centru chiral
e) compus dextrogir
f) compus levogir
g) enantiomeri
h) diastereoizomeri
i) amestec racemic
j) compus (formă) *mezo*
k) configurație

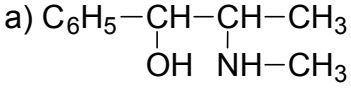
13.2 Care este alcanul cu masă moleculară minimă optic activ? Care este cel mai simplu alcool saturat aciclic optic activ?

13.3 Care dintre compuşii următori este asimetric? Notați cu asterisc stereocentrul. Scrieți formulele de proiecție E. Fischer ale stereoizomerilor.

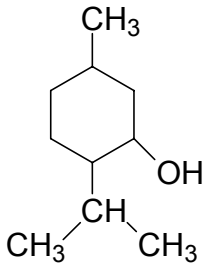
a) cloroetan
b) 1–bromo–2–cloropropan
c) 3–bromohexan
d) 2,3–diclorobutan
e) 1,3 – dimetilciclohexan
f) 4–bromo–1–ciclohexanol
g) 2–fenilbutan
h) 1–penten–3–ol
i) acid citric
j) 2,4–pentandiol

13.4 Dacă se substitue un atom de hidrogen din scheletul 2–metilpentanului cu o grupă X, care sunt compuşii optici activi care rezultă?

13.5 Marcați atomii de carbon asimetrici din produşii naturali de mai jos:

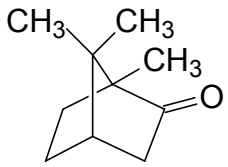
a) 

Efedrina (compus vasoconstrictor excitant al sistemului nervos central)

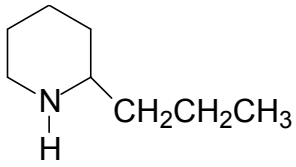
b) 

Mentolul (izolat din uleiul de izmă)

c) acidul tartic (acidul 1,3–dihidroxisuccinic) sarea acidă de potasiu este piatra de vin.

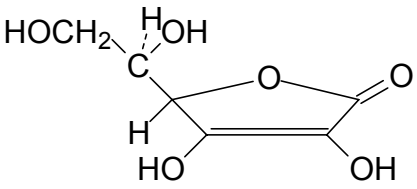
d) 

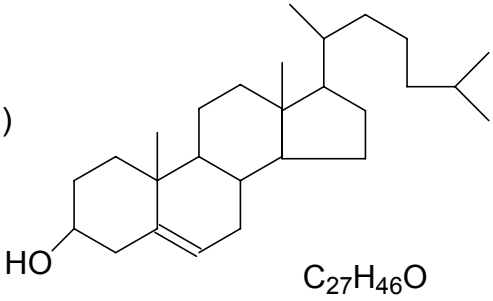
Camfor (izolat din coaja arborelui de camfor)

e) 

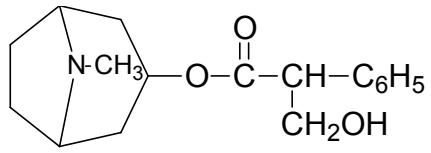
Coniina (se găseşte în semințele de cutută; otravă puternică cu care a fost omorât Socrate)

Vitamina C (acidul ascorbic) conținută în fructe şi legume proaspete

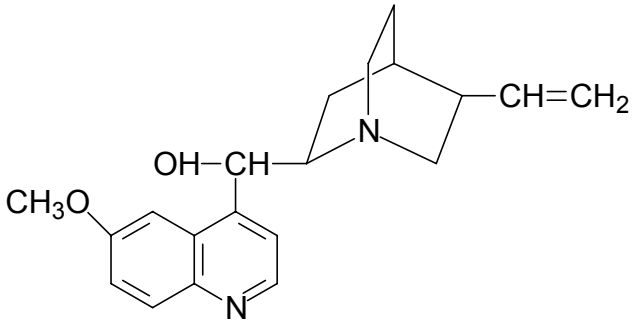
f) 

g) 

Colesterol (componentă a pietrelor din vezica biliară; se găseşte în organism în creier, nervi, glanda suprarenală)

h) 

Atropina izolată din unele specii de solanacee; se întrebuințează în oftalmologie

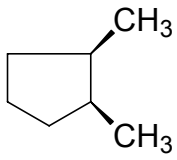
i) 

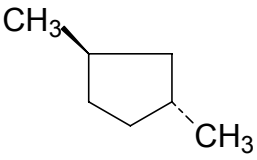
Chinina izolată din coaja arborelui de chinină; medicament antimalaric şi antipiretic.

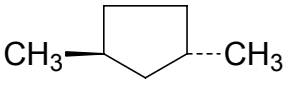
13.6 Scrieți formulele de proiecție ale stereoizomerilor posibili. Arătați enantiomerii, diastereoizomerii şi formele *mezo*:

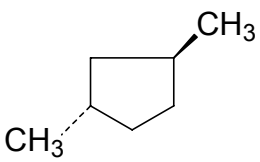
a) 1,2–dibromopropan
b) 2,4–dicloropentan
c) 2,3,4–pentantriol
d) 3–bromo–2–butanol
e) 1,2–dimeticiclobutan
f) 1,3–dimetilciclobutan

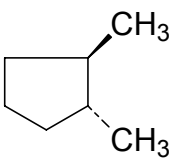
13.7 Se consideră următoarele structuri:


A


B


C


D


E

Identificați:

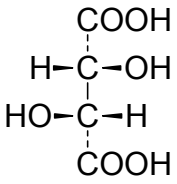
a) două structuri identice

b) doi diastereoizomeri

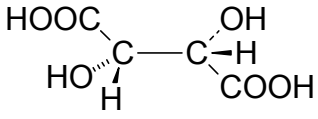
c) o pereche de enantiomeri

d) un compus *mezo*

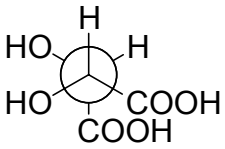
13.8 Se dau următoarele structuri:



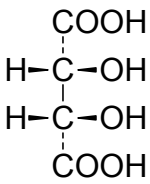
A



B



C



D

Ce relație există în perechile:

A şi B ; A şi C ; B şi C ; C şi D?

13.9 Câți stereoizomeri prezintă următorii compuşi:

a) 2,3–butandiol

b) 2,3–pentandiol

c) 2,3,4–hexantriol

d) benzaldehidcianhidrina (din migdalele amare)

e) dipalmitooleina

f) 1–deuterio–1–cloropropanul

g) 3–penten–2–ol

13.10 Identificați literele asimetrice din numele compozitorului:

WOLFGANG AMADEUS MOZART

13.11 Compusul $C_4H_6Cl_4$ are o formă *mezo*. Ce formulă de structură are acest compus? Preparați compusul clorurat identificat.

13.12 Discutați activitatea optică a produsului de reacție din transformările:

a) *n* - butan $\xrightarrow[125^0C]{+Br_2}$ 2 - bromobutan + HBr

b) acetaldehidã + HCN $\longrightarrow$ A

c) 2 - butanol (optic pur) $\xrightarrow[2)\ CH_3I]{1)\ Na}$ B + NaI

d) acid propionic $\xrightarrow[\text{fosfor roșu}]{+Cl_2}$ $CH_3-\underset{Cl}{\underset{|}{CH}}-COOH$ + HCl

e) glioxal + 2HCN $\longrightarrow$ C

f) 2 - butanonã $\xrightarrow[Ni]{H_2}$ D

g) $\underset{(+)}{\overset{CH=O}{\overset{|}{H-C-OH}}\overset{|}{COOH}}$ $\longrightarrow$ ..... $\longrightarrow$ $\overset{COOH}{\overset{|}{H-C-OH}}\overset{|}{CH=O}$

13.13 Care este formula de structură şi activitatea optică a compuşilor notați cu litere în şirul de transformări:

a) $\underset{\text{(optic activ)}}{CH_3-\underset{OH}{\underset{|}{CH}}-CN}$ $\xrightarrow[-\ NH_3]{+\ 2H_2O}$ A $\xrightarrow[-\ H_2O]{+CH_3OH/H^{\oplus}}$ B

b) 2 - metil - 1 - butanol (optic activ) $\xrightarrow{+HI}$ C $\xrightarrow[2)\ +CH_2O]{1)\ +Mg}$ E $\xrightarrow{+HBr}$ F $\xrightarrow[2)\ +H_2O]{1)\ +Mg}$ G

C $\xrightarrow[2)\ +H_2O]{1)\ +Mg}$ D

13.14 O cantitate de 0,12 moli acid α - cloropropionic racemic reacționează cu 0,1 moli 2–butanol levogir. După perfectarea reacției amestecul se distilă atent şi se obțin trei fracțiuni care sunt optic active. Care sunt compuşii care se găsesc în aceste fracțiuni?

13.15 Prin clorurarea propanului se obțin patru compuşi cu formula $C_2H_6Cl_2$ notați cu A, B, C şi D. Fiecare este apoi clorurat până la tricloroderivat, astfel A formează un tricloroderivat, B doi derivați iar C şi D câte trei derivați $C_2H_5Cl_3$. Compusul C poate fi scindat în enantiomeri. Care sunt formulele de structură ale lui A, B, C şi D? Care sunt structurile derivaților triclorurați obținuți din compusul C?

13.16 Scrieți stereoizomerii următorilor compuşi:

a) 1,2–ciclopentandiol
b) 1,3–ciclopentandiol
c) 2–metilciclopentanol
d) 3–metilciclopentanol

13.17 Calculați rotația specifică a următoarelor substanțe optic active din valorile experimentale date:

	Soluția	lungimea tubului polarimetrului	α observat
2–butanol	3g/20 mL sol. etanolică	200 mm	$+ 4,05^0$
efedrina	0,5g/10 mL sol. de HCl diluat	200 mm	$- 5,0^0$

13.18 O probă optic activă are rotația măsurată în jurul valorii de 180^0. Cum putem afla dacă este $+180^0$ sau -180^0?

Cap. 14. Zaharide

- Zaharidele sunt polihidroxialdehide sau cetone. Vechea denumire era de hidrați de carbon datorită faptului că formula lor moleculară este $C_n(H_2O)_m$. În biologie aceşti compuşi naturali se numesc glucide.
- Clasificare: zaharidele se împart în trei grupe: monozaharide, dizaharide şi polizaharide.
- Monozaharidele există în formă ciclică. Forma ciclică, cu inel de şase sau cinci atomi, rezultă printr-o adiție intramoleculară (internă) a unei funcții alcool la grupa carbonil. Prin ciclizare atomul de carbon carbonilic devine asimetric (chiral) rezultând doi diastereoizomeri desemnați ca anomerul α şi anomerul β după poziția hidroxilului glicozidic nou format.
- Stereochimia zaharidelor este prezentată în proiecții Fischer şi proiecții Haworth.
- Glucoza este cea mai întâlnită aldohexoză.
- Zaharoza (zahărul obişnuit) este o dizaharidă formată din glucoză şi fructoză. Legătura dintre cele două monozaharide este diglicozidică.

Probleme

14.1 Denumiți conform IUPAC următoarele substanțe:

a) glicerinaldehida
b) dihidroxiacetona
c) riboza (componentă a ARN)
d) 2–dezoxiriboza (componentă a ADN)
e) glucoza (numele vechi: dextoză)
f) fructoza (numele vechi: levuloză)

14.2 Enumerați regulile pentru a trece de la o formulă de configurație la o formulă de proiecție Fischer. Exemplificați.

14.3 În anul 1891 Emil Fischer a propus utilizarea literelor D şi R pentru a desemna configurația **ultimului** atom de carbon asimetric (cel mai depărtat de grupa carbonil) şi anume:

- D pentru atomul de carbon cu grupa hidroxil situată în partea dreaptă a lanțului atomilor de carbon în formulele de proiecție Fischer.
- L pentru atomul cu grupa hidroxil situată în partea stângă a lanțului.

Scrieți proiecțiile Fischer ale aldo–tetrozelor şi 2–ceto–pentozelor. Marcați seria D sau L la fiecare stereoizomer.

14.4 Scrieți proiecția Fischer a aldo–hexozelor din seria sterică D.

14.5 Ce relație sterică este între:

a) D–glucoză şi L–glucoză

b) D–glucoză şi D–manoză

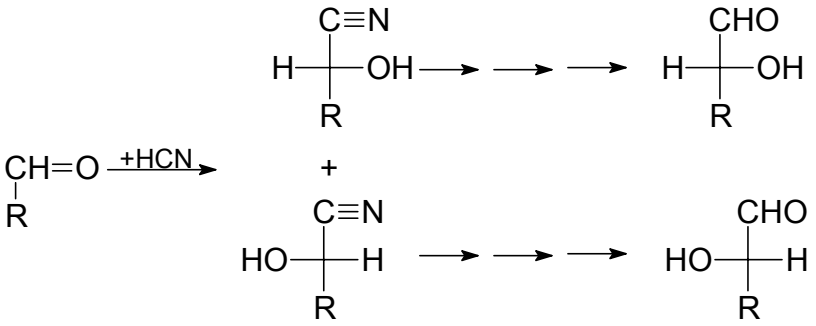
c) D–glucoză şi D–galactoză

d) D–eritroză şi L–treoză

e) D–maltoză şi D–galactoză

14.6 Cum s-ar putea realiza formal transformarea D–glucoză în D–fructoză şi invers?

14.7 Pentru transformarea unei aldoze C_n în aldoza superioară C_{n+1} se aplică succesiunea de reacții:



Atomul de carbon suplimentar se introduce cu acid cianhidric. Cianhidrinele formate se separă şi apoi grupa cian se transformă în grupă aldehidă (metoda Kiliani – E. Fischer). Care este tetroza din care prin două operații de lungire a catenei se obține D–glucoza? Care este aldo–pentoza intermediară? Ce altă aldo–hexoză se obține alături de D–glucoză?

14.8 Scrieți ecuațiile reacțiilor D–eritrozei şi respectiv D–glucozei cu următorii reactivi:

a) apă de brom

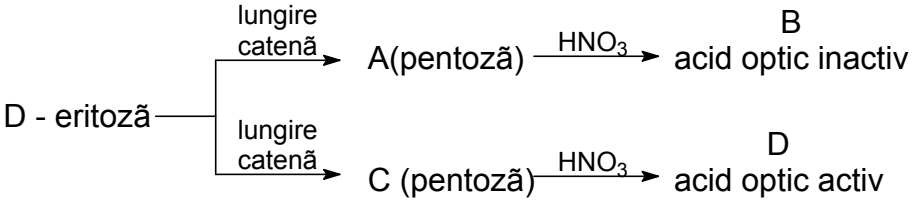
b) H_2/Ni

c) reactiv Fehling

d) oxidare cu acid azotic

e) anhidridă acetică, exces

14.9 Completați structurile necunoscute din transformările de mai jos :



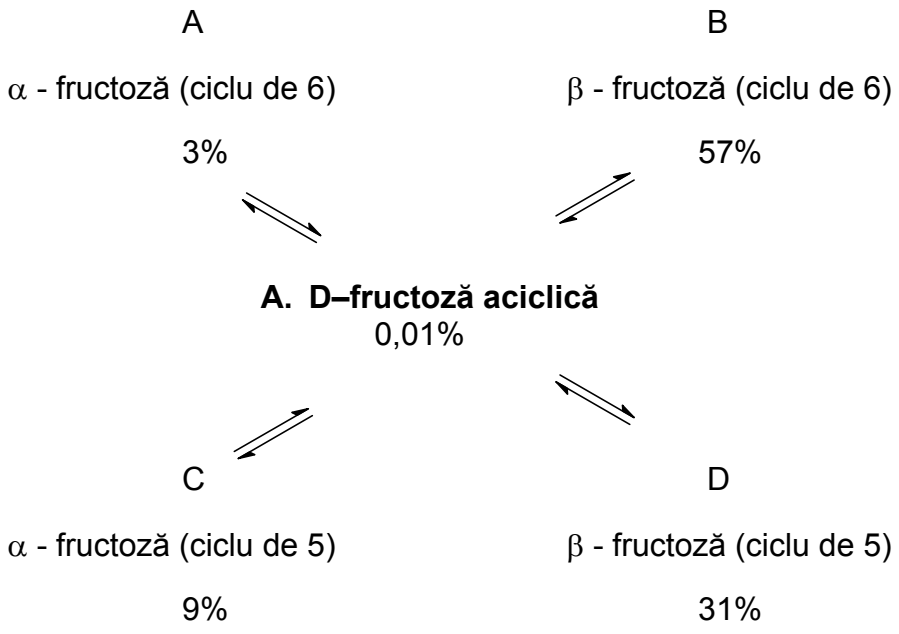
14.10 Aldo–hexoza A din seria sterică D, oxidată cu acid azotic formează un acid optic inactiv. Ce formule de structură corespund pentru A?

14.11 O serie de observații sunt în contradicție cu formulele aciclice ale monozaharidelor. Dintre acestea enumerăm:

1. absența unor reacții caracteristice compuşilor carbonilici
2. absența benzii carbonil din spectrul IR
3. prezența unui număr mai mare de stereoizomeri, de exemplu aldo–hexoze sunt 32 în loc de 16.

Pentru a explica aceste fapte s-au propus structuri ciclice pentru monozaharide, structuri care se obțin prin adiție intramoleculară (internă) a unei grupe alcool la grupa carbonil. Scrieți structuri ciclice cu ciclu de 6 atomi (5 atomi de carbon şi un oxigen) la D–glucoză şi D–galactoză. Notați atomii de carbon asimetrici. Marcați grupele hidroxil glicozidice.

14.12 Completați structurile notate cu litere pentru echilibrul care se stabileşte la fructoză.



14.13 Scrieți structuri ciclice la pentozele următoare:

a) D–riboza ciclu de 5 atomi

b) D–arabinoza ciclu de 6 atomi.

Formulele perspectivice ale monozaharidelor introduse în 1927 de către Haworth (premiul Nobel pentru chimie 1937) se bazează pe respectarea următoarelor reguli:

1. ciclul de 5 sau 6 atomi se desenează plan, perpendicular pe foaie (pe tablă)
2. atomii de carbon se numerotează în sensul mersului acelor de ceasornic, C_1 fiind aşezat în dreapta iar atomul de oxigen din ciclu în spate;
3. substituenții care în proiecție Fischer se găsesc în partea dreaptă se scriu în formula perspectivică sub planul inelului;
4. gruparea terminală CH_2OH (C_6 la glucoză) de la zaharidele din seria D se scrie deasupra planului moleculei.

14.14 Scrieți formulele perspectivice ale:

a) α - D–glucoză (ciclu de şase atomi)

b) β - D–glucoză (ciclu de şase atomi)

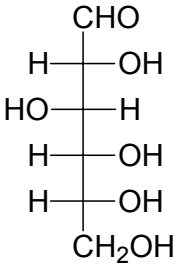
c) β - D–galactoză (ciclu de şase atomi)

d) α - D–fructoză (ciclu de şase atomi)

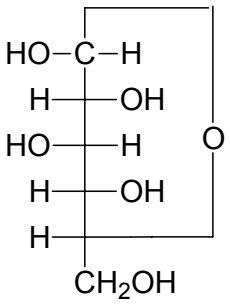
e) β - D–fructoză (ciclu de cinci atomi)

14.15 β - D–Riboza (ciclu de cinci atomi) este o componentă a acizilor ribonucleici (ARN). β - D–2–dezoxiriboza (ciclu de cinci atomi) este componentă a acizilor dezoxiribonucleici (ADN). Scrieți formulele perspectivice ale acestor compuşi.

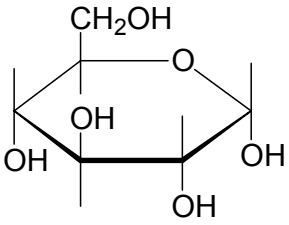
14.16 Se dau formulele:



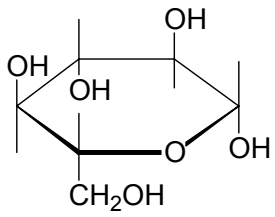
A



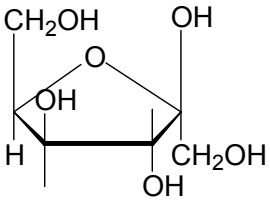
B



C



D

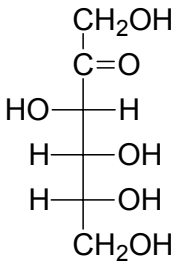


E

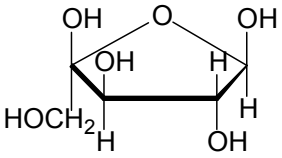
Care dintre formule reprezintă β - glucoza:

a) A, B, C; b) B, C; c) B, D; d) A, D, E; e) B, E; f) A, B, E

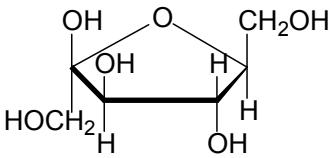
14.17 Se dau formulele:



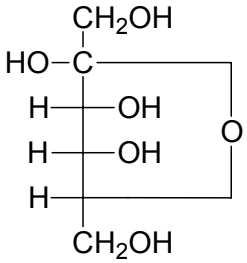
A



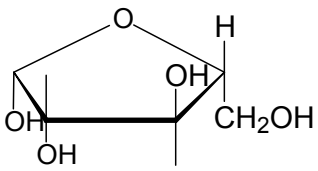
B



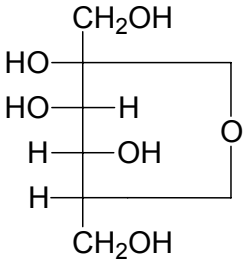
C



D



E



F

Care dintre formule reprezintă β - fructoza:

a) A, B, E; b) A, C, E; c) D, E; d) E, F; e) B, F; f) A, E, F.

14.18 Scrieți formulele perspectivice ale zaharozei, maltozei şi celulozei. Explicați la fiecare modul de legare al monozaharidelor componente.

14.19 Scrieți dizaharida nereducătoare care prin hidroliză formează 2 moli de D–glucoză. Câte dizaharide îndeplinesc această condiție?

14.20 Gentiobioza este dizaharida care se găseşte în planta gențiana. Prin hidroliza gentiobiozei se formează 2 moli de glucoză. Puntea eterică s-a format între hidroxilul gligozidic β şi hidroxilul neglicozidic $C_{6'}$. Scrieți formula plană a gentiobiozei Ce configurație are atomul $C_{1'}$? Scrieți reacția gentiobiozei cu reactantul Tollens.

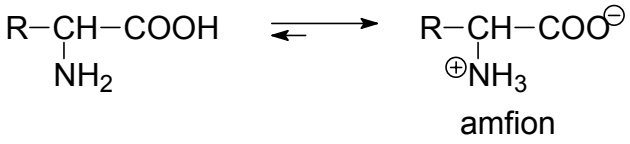
14.21 Lactoza, zaharida din lapte, formează prin hidroliză D–galactoza (vezi problema 14.5) şi D–glucoza. Lactoza este reducătoare. Ştiind că lactoza este β - galactozidă ce formule corespund acestei dizaharide? Scrieți formula plană a lactozei, puntea eterică fiind formată prin eliminare de apă cu gruparea hidroxil de la $C_{4'}$ al moleculei de D–glucoză.

14.22 Scrieți formulele plane şi perspectivice ale următoarelor polizaharide:

a) celuloză; b) amilază; c) amilopectină ; d) glicogen.

Cap.15 Aminoacizi, peptide, proteine

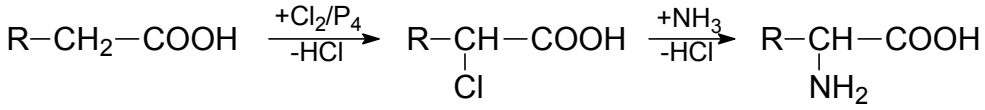
- Aminoacizii sunt compuşi organici cu funcțiuni mixte amino şi carboxil.
- α-Aminoacizii sunt compuşi naturali care intră în structura proteinelor. Formula lor generală este:



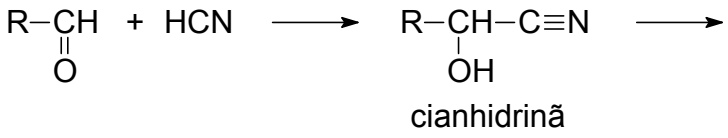
amfion

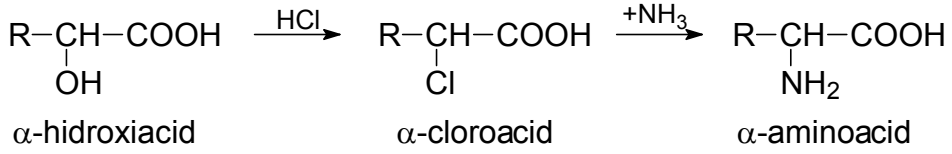
- Soluțiile apoase de α - aminoacizi au caracter amfoter. La adăugarea de cantități mici de acid tare sau bază tare pH-ul nu se schimbă semnificativ (soluții tampon).
- Atomul C_α este asimetric, cu excepția glicinei (acidul aminoacetic).
- Preparare:

  - din acizi carboxilici:



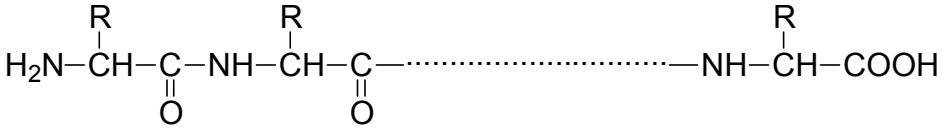
  - din compuşi carbonilici





- Reacții chimice caracteristice grupelor funcționale:
  - grupa amino: bazicitate, alchilare, acilare, reacție cu HNO_2
  - grupa carboxil: aciditate, transformare în derivați funcționali (cloruri acide, esteri)

- Peptidele şi proteinele, biomolecule, rezultă prin policondensarea α - aminoacizilor. Legătura este de tip amidic şi se numeşte legătură peptidică.



aminoacidul N-marginal (grupa NH_2 liberă)

aminoacidul C-marginal (grupa COOH liberă)

- Sinteza proteinelor în organismele vii este condusă de ADN (acidul desoxiribonucleic).

Probleme

15.1 Definiți şi exemplificați următoarele noțiuni:

a) amfion
b) α - aminoacid esențial
c) legătură peptidică
d) caracter amfoter
e) structura primară a peptidelor
f) punct izoelectric
g) structura secundară a peptidelor
h) aminoacid C–marginal
i) proteină conjugată
j) L–aminoacid
h) proteine globulare

15.2 Completați structurile necunoscute din succesiunea următoare:

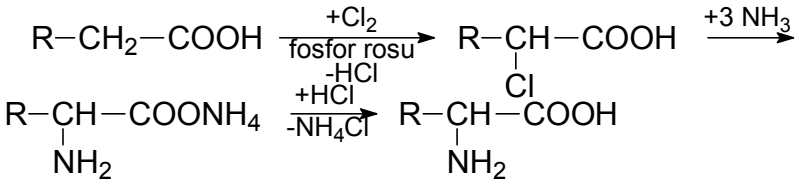
$$R{-}CHO + HCN \longrightarrow A \xrightarrow[-NH_3]{+2H_2O} B \xrightarrow[-H_2O]{+HCl} C \xrightarrow[-NH_4Cl]{+3NH_3}$$

$$D \xrightarrow[-NH_4Cl]{+HCl} E$$

15.3 Aplicați succesiunea de la problema 15.2 pentru a obține: a) α-alanina; b) fenilalanina.

15.4 Preparați valina (acidul α-aminoizopentanoic; acidul α-amino-izovalerianic) pornind de la alcoolul izobutilic aplicând secvența de la problema 15.2.

15.5 O altă secvență de reacții pentru obținerea α-aminoacizilor este următoarea:



Care sunt acizii carboxilici din care se pot obține:

a) alanina
b) fenilalanina
c) valina (vezi problema 15.4)
d) leucina (acidul 2-amino-4-metilpentanoic)
e) izoleucina (acidul 2-amino-3-metilpentanoic)

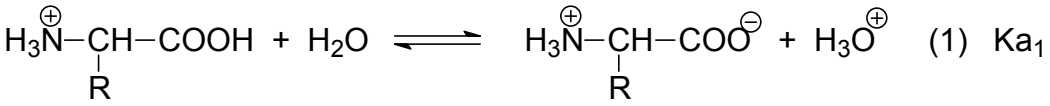
15.6 Care este acidul materie primă pentru prepararea acidului asparagic (acidul aminosuccinic) prin varianta descrisă la problema 15.5?

15.7 Un α-aminoacid natural cu formula $C_xH_yNO_2$ conține 27,35% oxigen. Care este formula structurală a acestui compus?

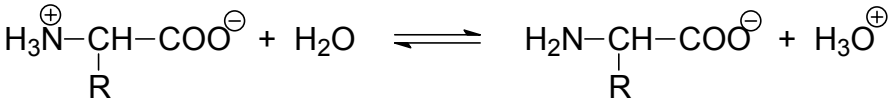
Scrieți reacțiile aminoacidului cu următorii reactivi:

a) CH_3I la diferite rapoarte molare
b) Clorura de benzoil în soluție de NaOH
c) Acid clorhidric
d) Alcool benzilic, cat. HCl gazos
e) PCl_5
f) NaOH apos
g) Produs ***e*** + C_2H_5OH

15.8 În soluția apoasă a unor α-aminoacizi se stabilesc următoarele echilibre, ceea ce face ca aceştia să existe sub formă de cationi, anioni şi amfioni:



(1) Ka_1



(2) Ka_2

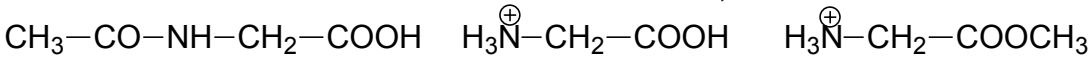
Scrieți expresiile celor două constante de aciditate.

15.9 Determinarea valorilor constantelor Ka_1 şi Ka_2 se face prin titrarea cu soluții bazice măsurând pH-ul soluției când s-au adăugat a echivalenți de bază şi respectiv b echivalenți de bază. Care sunt valorile lui a şi respectiv b ?

15.10 Punctul izoelectric (pH_i) al unui aminoacid este pH-ul la care concentrația ionilor pozitivi este egală cu cea a ionilor negativi, moleculele se găsesc în formă amfionică (suma sarcinilor este zero), migrarea la electroforeză încetează, iar solubilitatea în apă este minimă (aminoacidul precipită). Determinați acest pH folosind valorile Ka_1 şi Ka_2.

15.11 Glicina (glicocolul, acidul aminoacetic) are pKa_1 = 2,3 şi pKa_2 = 9,8. Calculați pH_i-ul acestui aminoacid. Acidul acetic are pKa = 4,7. Cum explicați diferența de 2,4 unități (circa 170 ori) între aciditatea celor două grupe carboxil ?

15.12 Se dau valorile pKa-urilor glicinei şi ale unor derivați:



$pK_a = 3,7$ $pK_{a1} = 2,3$ $pK_a = 7,8$

$pK_{a2} = 9,8$

Cine este acid mai tare: grupa carboxil din N–acetilglicină sau grupa carboxil din glicina protonată?

Cine este acid mai tare: ionul de amoniu din glicina protonată sau grupa amoniu din glicinatul de metil?

Explicați aceste diferențe. (Indicație: folosiți şi următoarele mărimi cunoscute: aciditatea acizilor carboxilici alifatici $K_a \sim 10^{-5}$; bazicitatea aminelor primare alifatice $K_b \sim 10^{-4}$).

15.13 α - aminoacizii au următoarele proprietăți:

- puncte de topire ridicate mai mari de 200^0 C
- sunt mai solubili în apă decât în eter, diclorometan, alți solvenți organici
- au moment de dipol mare
- constantele de aciditate şi de bazicitate pentru grupele –COOH şi $–NH_2$ sunt mult mai mici; ex. glicina are $K_a = 1,6 \cdot 10^{-10}$ şi $K_b = 2,5 \cdot 10^{-12}$, comparați cu aciditatea acizilor carboxilici $K_a \sim 10^{-5}$ şi bazicitatea aminelor primare alifatice $K_b \sim 10^{-4}$.

Cum explicați?

15.14 În stare cristalină între moleculele de aminoacizi se realizează legături:

a) de hidrogen d) coordinative

b) dipol – dipol e) ionice

c) van der Waals f) covalente.

15.15 Scrieți formulele de structură ale tripeptidelor izomere care la hidroliză formează trei α - aminoacizi diferiți (glicină, α - alanină, valină).

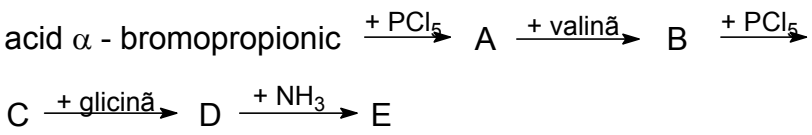
15.16 La hidroliza unei tripeptide se formează lisină (un mol) şi cisteină (2 moli). Ce structură are tripeptida?

15.17 Câte tetrapeptide dau prin hidroliză doi α - aminoacizi diferiți A şi B, cantitatea lor nefiind nedereminată?

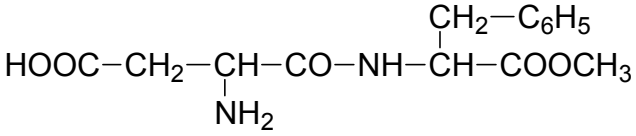
15.18 Scrieți formulele stereochimice ale dipeptidelor care conțin α - alanină optic activă şi cisteină optic activă.

15.19 Scrieți dipeptidele alanil–izoleucină formate din aminoacizi optic activi (structura izoleucinei vezi problema 15.5).

15.20 În anul 1903 Emil Fischer şi şcoala sa au sintetizat o polipeptidă compusă din 18 resturi de α - aminoacizi. Completați structurile necunoscute din succesiunea de mai jos care urmează o astfel de sinteză rațională de tripeptidă:



15.21 Aspartamul cu următoarea formulă:



este folosit ca edulcorant artificial cu aport caloric slab (în soluție apoasă este de 160 ori mai dulce ca zaharoza). Comentați structura aspartamului.

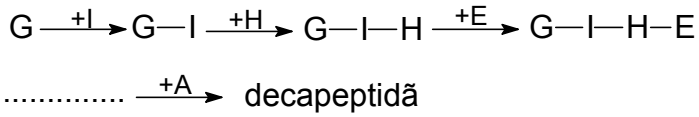
15.22 O decapeptidă formează prin hidroliză 2 moli α - aminoacid A şi câte un mol din următorii opt α - aminoacizi diferiți B, C, D, E, F, G, H şi I. Prin metoda Sanger s-a identificat aminoacidul N–marginal care este G. Hidroliza parțială conduce la cinci tripeptide:

C–D–F + E–A–C + F–A–A + G–I–H + I–H–E.

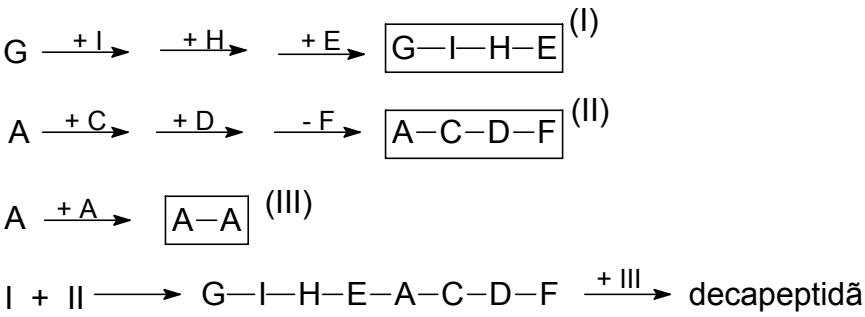
Deduceți structura primară a decapeptidei.

15.23 Calculați randamentul global al sintezei decapeptidei de la problema 15.22, fiecare etapă are randament de 90% iar sinteza se realizează în următoarele variante:

1. Sinteză lineară

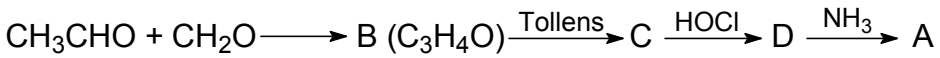


2. Sinteză convergentă



15.24 Citocromul C (enzimă a respirație) implicat în procese red-ox a fost izolat din drojdia de bere. Analiza elementală arată un conținut de 0,43% fer şi 1,48% sulf. Care este masa moleculară minimă a enzimei? Câți atomi de fer şi sulf conține?

15.25 Aminoacidul natural A cu masa moleculară 105 g/mol conține 45,71% oxigen. Deduceți formula de structură a lui A. Completați structurile necunoscute din şirul de reacții:



Cap.16 Probleme diverse

16.1 Determinați formula moleculară, scrieți şi denumiți izomerii pentru:

a) alchene cu M = 70 g/mol
b) amine cu M = 59 g/mol şi un conținut de azot de 23,73%
c) esterii $C_nH_{2n}O_2$ cu M = 102 g/mol

16.2 Calculați:

a) volumul de aer (20% O_2) necesar arderii a 5L (c.n.) amestec echimolecular propan şi izobutenă

b) masa de ester ce se obține din 0,1 moli acid benzoic şi 50 mL metanol (densitatea 0,8 g/mL) cu un randament de 90%

c) cantitatea de benzen necesară obținerii a 0,25 Kmol anilină cu un randament global de 75%.

16.3 Un alcan A conține 17,24% hidrogen. Prin dehidrogenare se obține compusul B cu compoziția exprimată prin raportul de masă C:H = 6:1. Se cere:

a) Determinați formulele moleculare ale lui A şi B
b) Scrieți izomerii lui B şi reacția fiecăruia cu apa
c) Calculați masa de A necesară pentru a obține 420 m^3 (c.n.) B dacă randamentul de dehidrogenare este 85%

16.4 Hidrocarbura A cu formula C_nH_{2n} decolorează apa de brom. Ştiind că prin ardere din 0,1 moli A se formează 9 g H_2O, se cere:

a) Formula moleculară a hidrocarburii A

b) Scrieți izomerii aciclici ai lui A; pentru fiecare izomer formulați reacția cu: 1) Br_2 şi 2) $K_2Cr_2O_7/H_2SO_4$

c) Arătați stereoizomerii derivaților bromurați de la punctul precedent

16.5 Alchena A formează prin oxidare cu dicromat de potasiu şi acid sulfuric acidul monocarboxilic B. Ştiind că 3,7 g acid B se neutralizează cu 250 mL soluție NaOH 0,2 M se cere:

a) Formulele structurale ale lui A şi B

b) Reacția alchenei A cu $KMnO_4$ în soluție bazică (reactivul Baeyer). Precizați stereoizomerii produsului de reacție.

c) Formula structurală a lui C izomer cu alchena A care prin aceeaşi oxidare formează un singur compus carbonilic D

d) Scrieți pentru D reacția de autocondensare

16.6 Alchena aciclică A reacționează cu bromul şi formează compusul B cu un conținut de 5,43% hidrogen. Se cere:

a) Determinați formula moleculară a lui A

b) Scrieți alchenele izomere cu formula de mai sus

c) Alegeți izomerii lui A care prin oxidare cu $K_2Cr_2O_7/H_2SO_4$ formează doi acizi carboxilici diferiți.

16.7 Prin oxidarea alchenei A cu M_A = 82 g/mol se formează numai acidul dicarboxilic cu catenă liniară B. Care sunt formulele structurale ale celor două substanțe? Calculați cantitatea de dicromat de potasiu şi masa de acid sulfuric 95% stoechiometric necesare pentru a oxida 0,3 moli alchenă A. Scrieți reacția alchenei A cu: a) Cl_2, 20^0 C; b) H_2O/cat. H_2SO_4; c) Cl_2, 300^0 C. Precizați stereoizomerii produşilor formați. Ce utilizare practică are acidul B?

16.8 În procedeul arcului electric de obținere a acetilenei, gazele care părăsesc cuptorul conțin: 9% acetilenă, 24% metan şi restul hidrogen (% de volum). Dacă s-au folosit 248 m^3 (c.n.) metan pur, se cere să se calculeze:

a) Volumul gazelor care părăsesc cuptorul

b) Masa de acetaldehidă ce se obține din acetilena de mai sus, randamentul transformării fiind 90%

c) Cantitatea de benzen ce poate fi hidrogenată cu hidrogenul obținut în proces.

16.9 Un volum de alchenă aciclică arde cu 9 volume O_2. Care este formula alchenei? Care sunt izomerii alchenei de mai sus care prin oxidare cu dicromat şi acid sulfuric formează acid carboxilic şi dioxid de carbon?

16.10 Alchena aciclică ramificată A adiționează HCl şi formează derivatul halogenat racemic B cu un conținut de 33,33% clor. Care este formula lui A? Scrieți formulele de proiecție Fischer ale stereoizomerilor lui B. Formulați reacțiile lui B cu: a) KOH/etanol; b) Mg/eter anhidru şi apoi D_2O; c) KOH/apă.

16.11 Hidrocarbura aromatică mononucleară A are un conținut de 91,30% carbon. Prin clorurarea fotochimică a lui A rezultă derivatul clorurat B care conține 44,1% clor. Care sunt formulele structurale ale celor două substanțe. Calculați masa de compus A şi volumul de clor necesare pentru a obține 8,05 Kg compus B, randamentul clorurării fiind de 80%. Ce aplicații industriale are compusul B?

16.12 Un alchil derivat A din seria benzenului se oxidează blând cu aer la compusul carbonilic B cu M_B = 120g/mol. Care sunt formulele structurale ale celor doi compuşi? Calculați volumul de aer (20%

volume O_2) necesar pentru oxidarea a 25,4 g hidrocarbură A. Scrieți ecuațiile reacțiilor:

a) B + amestec nitrant

b) A + Cl_2, cat. Fe.

c) B + $CH_2{=}O$ $\xrightarrow{-H_2O}$ C $\xrightarrow[2)\ H_2O]{1)\ O_3}$ D + E

16.13 Compusul A cu formula C_xH_yO are M_A = 60 g/mol. Care este formula lui moleculară? Scrieți şi obțineți izomerii corespunzători formulei moleculare găsite. Acidul carboxilic B are aceeaşi masă moleculară ca şi A. Ce formulă corespunde lui B.

16.14 Prin reacția a 1,85 g alcool cu sodiu metalic în exces rezultă 0,28 L (c.n.) hidrogen. Determinați formula moleculară a alcoolului. Scrieți izomerii pentru formula moleculară găsită. Formulați metode de obținere pentru izomerii de mai sus folosind compuşi cu cel mult trei atomi de carbon.

16.15 Prin reacția a 4,5 g alcool polihidroxilic A cu M_A = 90 g/mol cu sodiu în exces rezultă 1,12 L (c.n.) hidrogen. Care este formula moleculară a alcoolului? Scrieți toți poliolii stabili izomeri corespunzători formulei găsite. Marcați atomii de carbon asimetrici. Arătați sinteza compusului care prezintă trei stereoizomeri.

16.16 Pentru deshidratarea a 34,6 g amestec etanol şi propanol s-au folosit 80 g H_2SO_4 95%. Randamentul fiind cantitativ, se cere:

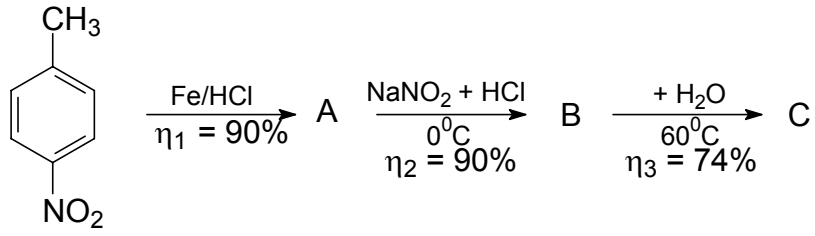
a) Scrieți ecuațiile reacțiilor care au loc

b) Calculați raportul molar şi compoziția în grame a amestecului de alcooli, dacă amestecul gazos rezultat consumă 0,6 moli brom.

c) Calculați concentrația acidului sulfuric la sfârşitul reacției.

16.17 Compusul cu masa moleculară M = 108 g/mol conține 14,81% oxigen. Determinați formula moleculară. Scrieți izomerii cu inel benzenic pentru formula găsită. Unul din izomeri, notat cu A, reacționează cu Na dar nu reacționează cu NaOH. Alt izomer, notat cu B, nu reacționează nici cu Na nici cu NaOH. Ce formule de structură corespund celor doi compuşi? Formulați ecuațiile chimice pentru sinteza lor.

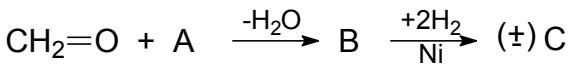
16.18 Prin mononitrarea toluenului se obține un amestec de izomeri cu compoziția: 57% *orto*, 40% *para* şi 3% *meta*. Calculați cantitatea de toluen necesară pentru a obține 220 g *p*-nitrotoluen dacă procesul (nitrare, separare izomeri, purificare) decurge cu randament de 85%. Izomerul *para* suferă următoarele transformări:



Identificați compuşii A, B şi C. Calculați cantitatea de compus C obținută pornind de la 1,5 moli *p*-nitrotoluen randamentele etapelor fiind cele trecute în schemă.

6.19 Se nitrează 1,5 Kmoli benzen şi rezultă 198 g amestec nitobenzen şi *m*-dinitrobenzen. Reacțiile au randament cantitativ. Calculați cantitatea din fiecare produs format. Calculați cantitatea de HNO_3 70% stoechiometric necesară pentru datele de mai sus.

16.20 Se dă schema de transformări:



Compusul carbonilic B are M_B = 70. Ce formule structurale corespund pentru compuşii necunoscuți? Cum se prepară industrial A? Scrieți reacțiile lui C în prezența H_2SO_4.

16.21 Se dă succesiunea de reacții:

$$A \xrightarrow[2)\ H_2O]{1)CH_3MgBr} B \xrightarrow{-H_2O} C \xrightarrow{+H_2} D \xrightarrow[2)\ H_2SO_4]{1)\ O_2} E + F$$

Compusul aromatic A are următoarele caracteristici:

- compoziția 80% – C, 6,67% – H
- masa moleculară M_A = 120 g/mol
- nu se oxidează cu reactivul Tollens.

Identificați structurile necunoscute. Cum se prepară compusul A (două variante)? Ce aplicație industrială are C?

16.22 O cantitate de 0,15 mol monoester A cu formula brută C_3H_6O formează prin saponificare 11,1 alcool B optic activ (randament cantitativ). Deduceți formulele structurale ale lui A şi B. Scrieți esterii izomeri cu A. Identificați izomerii optic activi.

16.23 O cantitate de 6,8 g ester $C_8H_8O_2$ se hidrolizează cu 50 mL KOH 2N. Care este formula de structură a esterului dat? Scrieți reacția esterului dat cu amestec sulfonitric.

16.24 Esterul metilic A are un conținut de 60% carbon şi raportul de masă H:O = 1:4. Determinați formula moleculară. Scrieți esterii metilici izomeri cu A.

16.25 Compusul organic A are un conținut de 40% carbon şi raportul de masă H:O = 1:8. Ştiind că 5,4 g compus A se hidrogenează cu 0,672 L (c.n.), să se scrie:

a) Formula moleculară a compusului A

b) Formulele de configurație a doi izomeri corespunzători formulei moleculare de la punctul a).

16.26 Se prepară acrilonitrilul din metan, amoniac, aer şi catalizatori. Ştiind că fiecare etapă are un randament de 80% şi că s-a pornit de la 4 Kmoli de metan, ce cantitate de acrilonitril se obține?

16.27 Obțineți 1–butina folosind toate substanțele indicate: C_2H_2, H_2, HBr, Na catalizator Pd/Pb^{2+}. Scrieți reacțiile 1–butinei cu: a) H_2O, cat; b) HCl (1 mol, 2 moli); c) trimerizare.

16.28 Completați structurile necunoscute din succesiunile de reacții:

a) $C_2H_2 + 2CH_2O \xrightarrow{cat.} A\ (C_4H_6O_2) \xrightarrow[Ni]{+\ H_2} B \xrightarrow[-H_2O]{cat.H_2SO_4} C$ (hidrocarburã)

b) $C_6H_6 \xrightarrow{Cl_2/Fe} D \xrightarrow[-H_2O]{HNO_3/H_2SO_4} E + F$

$E \xrightarrow[-HCl]{Cl_2/Fe} G$; $F \xrightarrow[-HCl]{Cl_2/Fe} H + I$

16.29 Se obține gaz de sinteză prin cracarea metanului cu vapori de apă la temperatură de 900^0 C în prezență de nichel. Dacă s-a pornit de la 170 Kg amestec echimolecular şi s-au obținut 392 m^3 (c.n.) amestec gazos, se cere:

a) Care este compoziția procentuală volumetrică a amestecului rezultat?

b) Calculați randamentul de reacție

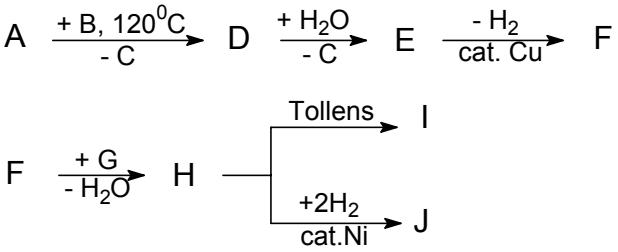
c) Ce cantitate de metanol se poate obține din amestecul rezultat

16.30 Compusul organic C_xH_yN are masa moleculară 103 g/mol şi un conținut de 81,55% carbon. Ştiind că pentru hidrogenarea blândă a 5,15 g compus se consumă 0,1 moli H_2, se cere formula de structură a compusului dat. Preparați acest compus cu azot pornind de la: a) toluen; b) benzen.

16.31 Determinați formula moleculară a derivaților monocloruraţi aciclici saturați cu un conținut de 33,33% clor. Scrieți izomerii posibili. Marcați atomii de carbon asimetrici (chirali).

16.32 Compusul aromatic A conține 78,50% carbon, 8,41% hidrogen şi 13,09% azot. Ştiind că M_A = 107 g/mol determinați formula moleculară. Scrieți izomerii cu inel benzenic pentru formula găsită. Formulați metode de preparare pentru aceşti izomeri. Care dintre izomeri are metoda de preparare cea mai complexă?

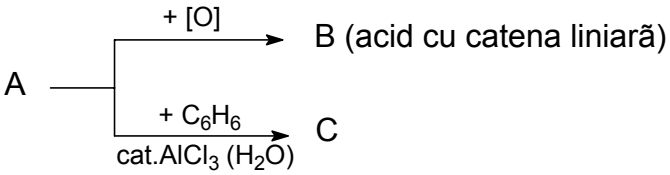
16.33 Completați structurile din şirul de transformări:



Caracteristicile compusului E sunt:

M_E = 108 g/mol; 77,77% carbon şi raportul de masă H:O = 1:2 iar compusul carbonilic G are M_G = 58 g/mol.

16.34 Hidrocarbura ciclică A cu masa moleculară 68 g/mol suferă următoarele transformări:



Hidrocarburile D (M_D = 82 g/mol) şi E (M_E = 96 g/mol), omoloage cu A formează prin oxidare cu $K_2Cr_2O_7/H_2SO_4$ compuşii F şi respectiv G care prezintă câte trei stereoizomeri. Stabiliți structurile necunoscute ale compuşilor din transformările de mai sus.

16.35 Stabiliți structura hidrocarburii A ştiind că:

$$A \xrightarrow{K_2Cr_2O_7/H_2SO_4} C_2H_4O_2 + C_3H_4O_3 + CO_2 + H_2O$$

16.36 Amina A are un conținut de 11,57% azot şi masa moleculară M_A = 121 g/mol. Determinați formula moleculară. Scrieți izomerii cu o grupă fenil (C_6H_5) pentru formula găsită. Propuneți metode de preparare pentru aceşti izomeri.

16.37 Compusul organic A este caracterizat prin:

- compoziția 81,82% carbon şi 6,06% hidrogen
- M_A = 132 g/mol
- reacționează cu hidroxilamina
- prezența unei grupe fenil (C_6H_5)

Scrieți izomerii care îndeplinesc aceste condiții. Propuneți metode de preparare pentru aceşti izomeri.

16.38 Compusul organic A (C_xH_yO) cu M_A = 70 g/mol prezintă izomerie geometrică. Care este formula de structură a acestuia? Cum se realizează transformarea A $\longrightarrow$ B, acesta din urmă reacționează cu hidroxilamina, nu reacționează cu reactivul Tollens şi are M_B = 72 g/mol

16.39 Stabiliți formula de structură a hidrocarburii C_6H_{10} pe baza următoarelor date:

a) Adiționează doi moli de brom

b) Nu reacționează cu $[Cu(NH_3)_2]OH$

c) Prin adiție de apă se formează două cetone.

16.40 Compusul A cu formula $C_{10}H_{10}O$ adiționează brom, reacționează cu hidroxilamina şi nu se oxidează cu reactivul Tollens. Scrieți formulele structurale ale izomerilor care îndeplinesc aceste trei condiții şi conțin ca element de structură o grupă fenil. Obțineți prin sinteză compuşii care prezintă stereoizomerie.

Subiecte de ansamblu

- Reacții în chimia organică prin care se formează o legătură carbon – carbon (indicație: un set de reacții pentru legătura σ_{C-C} şi un al doilea set pentru legătura(i) π_{C-C})
- Reacții în chimia organică prin care se formează o legătură σ carbon – azot.
- Reacții în chimia organică prin care se formează o legătura σ carbon – oxigen
- Acidul sulfuric în reacțiile din chimia organică. (indicație: acidul sulfuric reactant şi acidul sulfuric catalizator)
- Reacțiile hidrocarburilor cu clorul şi cu acidul clorhidric
- Reacții prin care rezultă:
  a) un compus cu un atom de carbon asimetric
  b) un compus cu doi atomi de carbon asimetrici.

Rezolvări

Capitolul 1

1.1

	%C	%H			%C	%H	
a	82,76	17,24		k	9,92	-	31,40% F; 56,68% Cl
b	83,33	16,67		l	52,17	13,04	34,78% O
c	85,71	14,29		m	39,13	8,70	52,17% O
d	87,80	12,20		n	58,54	4,06	11,38% N; 26,02% O
e	92,31	7,69		o	62,07	10,34	27,59% O
f	88,24	11,76		p	40,00	6,66	53,39% O
g	91,30	8,70		r	49,31	6,85	43,84% O
h	93,75	6,25		s	60,87	4,35	34,78% O
i	10,04	0,84	89,12% Cl	t	40,00	6,66	53,33% O
j	38,04	4,80	56,80% Cl	u	42,10	6,43	51,46% O

1.2 a) M = 108 + 8 + 64 = 180 g/mol; %C = 60; %H = 4,44; %O = 35,55

b) M = 204 + 19 + 14 + 48 = 285 g/mol; %C = 71,58; %H = 6,66;

%N = 4,91; %O = 16,84

c) M = 480 + 56 = 536 g/mol; %C = 89,55; %H = 10,45;

d) M = 120 + 14 + 28 = 162 g/mol; %C = 74,07%; %H = 8,64; %O = 17,28

1.3 a) M = 12n + 2n + 2 = 14n +2 g/mol

$$\%C = \frac{12n}{14n+2}\cdot 100; \qquad \%H = \frac{2n}{14n+2}\cdot 100$$

b) M = 12n + 2n = 14n g/mol

$$\%C = \frac{12n}{14n}\cdot 100 = 85{,}71; \ \%H = \frac{2n}{14n}\cdot 100 = 14{,}28$$

Toate alchenele au aceeaşi compoziție procentuală.

c) M = 12n + 2n - 2 = 14n - 2 g/mol

$$\%C = \frac{12n}{14n-2}\cdot 100 \qquad \%H = \frac{2n}{14n-2}\cdot 100$$

d) M = 12n + 2n - 6 = 14n - 6 g/mol

$$\%C = \frac{12n}{14n-6}\cdot 100 \qquad \%H = \frac{2n-6}{14n-6}\cdot 100$$

e) M = 12n + 2n + 71 = 14n + 71 g/mol

$$\%C = \frac{12n}{14n+71}\cdot 100 \qquad \%H = \frac{2n-6}{14n+71}\cdot 100 = \frac{\%C}{6}; \ \%Cl = \frac{71}{14n+71}\cdot 100$$

f) M = 12n + 2n + 2 + 16 = 14n + 18 g/mol

$$\%C = \frac{12n}{14n+18}\cdot 100 \qquad \%H = \frac{2n+2}{14n+18}\cdot 100; \qquad \%O = \frac{18}{14n+18}\cdot 100$$

g) M = 12n + 2n + 3 + 14 = 14n + 17 g/mol

$$\%C = \frac{12n}{14n+17}\cdot 100 \qquad \%H = \frac{2n+3}{14n+17}\cdot 100; \qquad \%N = \frac{14}{14n+17}\cdot 100$$

h) M = 12n + 2n + 16 = 14n + 16 g/mol

$$\%C = \frac{12n}{14n+16}\cdot 100 \qquad \%H = \frac{2n}{14n+16}\cdot 100; \qquad \%O = \frac{16}{14n+16}\cdot 100$$

i) M = 12n + 2n + 32 = 14n + 32 g/mol

$$\%C = \frac{12n}{14n+32}\cdot 100 \qquad \%H = \frac{2n}{14n+32}\cdot 100; \qquad \%O = \frac{32}{14n+32}\cdot 100$$

1.4. Compuşi cu formula brută identică cu formula moleculară:

b, f, g, i, j, k, l, m, n, o, s, u

Pentru celelalte formula brută este:

a) C_2H_5; c) CH_2; d) C_3H_5; e) C_1H_1

h) C_5H_4; p) C_1H_2O; r) $C_3H_5O_2$; t) C_1H_2O

1.5) a) CH_4; CH_3; C_3H_8; C_2H_5; C_5H_{12}; C_3H_7

b) CH_2 pentru toate alchenele aciclice

c) C_1H_1; C_3H_4; C_2H_3; C_5H_8; C_3H_5; C_7H_{12}

d) C_1H_1; C_7H_8; C_4H_5; C_3H_4; C_5H_7; $C_{11}H_{16}$

e) CH_2Cl_2; C_1H_2Cl; $C_3H_6Cl_2$; C_2H_4Cl; $C_5H_{10}Cl_2$; C_3H_6Cl

f) CH_4O; C_2H_6O; C_3H_8O; $C_4H_{10}O$; $C_5H_{12}O$; $C_6H_{14}O$; (FB = FM)

g) CH_5N; C_2H_7N; C_3H_9N; $C_4H_{11}N$; $C_5H_{13}N$; $C_6H_{15}N$; (FB = FM)

h) CH_2O; C_2H_4O; C_3H_6O; C_4H_8O; $C_5H_{10}O$; $C_6H_{12}O$; (FB = FM)

i) CH_2O_2; CH_2O; $C_3H_6O_2$; C_2H_4O; $C_5H_{10}O_2$; C_3H_6O;

1.6. A: C_1H_1

B: C_2H_5ClO

C: $C_3H_{10}N_2$

1.7.

Comp.	FB	FM
A	CH_2O	$C_4H_8O_2$
B	CH_2	C_6H_{12}
C	CH_2O	$C_2H_4O_2$
D	C_3H_2	C_6H_4

1.8. $C_xH_yO_z$

x = $\frac{78,95}{12} = 6,58$ at. gr.

y =10,53 at. gr.

z = $\frac{10,52}{16} = 0,66$ at. gr.

x:y:z = 10:16:1; FM = FB = $C_{10}H_{16}O$ (152 g/mol)

1.9. nr. m moli CO_2 = $\frac{25,6}{44} = 0,58$ masa C = 0,58 · 12 = 6,98 mg

nr. m moli H_2O = $\frac{8,75}{18} = 0,486$ masa H = 0,486 · 2 = 0,97 mg

total (C + H) = 7,95 mg, deci squalenul este o hidrocarbură.

C_xH_y $\frac{x}{y} = \frac{0,58}{0,97} = \frac{1}{1,67} = \frac{3}{5}$

FB = C_3H_5 (M_{FB} = 41 g/mol)

FM = 10 · FB $\Rightarrow C_{30}H_{50}$

1.10. x = $\frac{88,23}{12} = 7,35$ at. gr. ; y = 11,77 at. gr.

$\frac{x}{y} = \frac{7,35}{11,77} = \frac{1}{1,6} = \frac{5}{8}$

FB = C_5H_8 (M_{FB} = 68 g/mol)

FM = 2 · FB $\Rightarrow C_{10}H_{16}$

1.11. Jasmona: $C_xH_yO_z$

x = $\frac{80,49}{12} = 6,71$ at. gr. x:y:z = 11:16:1

y = 9,76 at. gr.

z = $\frac{9,75}{16} = 0,61$ at. gr.

FM: $C_{11}H_{16}O$ (M = 164 g/mol)

1.12. FB = FM: C_3H_3N

indicație: masa de azol m se calculează cu formula:

pr = $\frac{m}{M} \cdot RT; R = \frac{p_0 V_0}{T_0}$

1.13. 941; ~ 6 atomi de sulf

1.14. $C_{10}H_{16}N_5O_{14}P_3$ (48 atomi)

1.15. 75 atomi.

Capitolul 2

2.1.izomerie de catenă a) $CH_3—CH_2—CH_2—CH_2—CH_3$ A

n - pentan

$CH_3—\overset{\overset{2}{|}}{CH}(CH_3)—CH_2—CH_3$ B

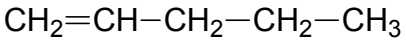
2 - metilbutan (izopentan)

$CH_3—C(CH_3)_2—CH_3$ C

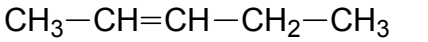
2,2 - dimetilpropan (neopentan)

b) Alchenele se obțin prin dehidrogenarea alcanilor (eliminare de H_2). De aceea ne vom folosi de cei 3 izomeri de la punctul a) pentru a scrie alchenele corespunzătoare.

De la scheletul A: 2 alchene izomere de poziție:

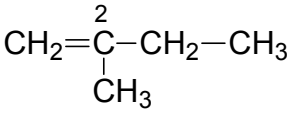


1- pentenă

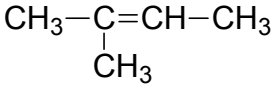


2 pentenă (cis + trans)

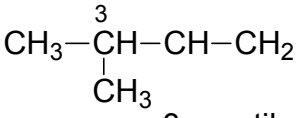
De la scheletul B: 3 alchene izomere de poziție:



2 - metil - 1 - butenă



2 - metil - 2 - butenă (trimetiletenă)

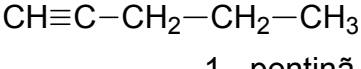


3 - metil - 1 - butenă

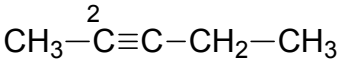
De la scheletul C : nu există alchene.

c) Aplicăm acelaşi raționament ca la punctul b).

De la scheletul A: 2 alchine izomere de poziție:

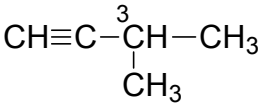


1 - pentină



2 - pentină

De la scheletul B: 1 alchină



3 - metil -1 - butină

De la scheletul C: –

d) A – 4 diene - izomeri de poziție:

$CH_2{=}C{=}CH{-}CH_2{-}CH_3$ 1,2 - pentadienă

$CH_2{=}CH{-}CH{=}CH{-}CH_3$ 1,3 - pentadienă (cis + trans)

$CH_2{=}CH{-}CH_2{-}CH{=}CH_2$ 1,4 - pentadienă

$CH_3{-}\overset{2}{C}H{=}C{=}CH{-}CH_3$ 2,3 - pentadienă

B – 2 diene- izomeri de poziție:

$CH_2{=}C(\overset{3}{C}H_3){-}CH_3$ 3 - metil - 1,2 - butadienă

$CH_2{=}CH{-}\overset{2}{C}(CH_3){=}CH_2$ 2 - metil - 1,3 - butadienă (izopren)

C – –

2.2 Pentru scrierea derivaților halogenați saturați izomeri cu cinci atomi de carbon folosim din nou cele trei structuri izomere ale pentanului de la care substituim câte un atom de hidrogen cu atomul de Cl.

a) A – 3 izomeri de poziție:

$ClCH_2{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_3$ 1 - cloropentan

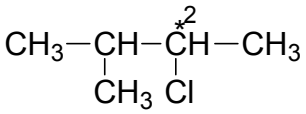
$CH_3{-}\overset{*}{C}H(Cl){-}CH_2{-}CH_2{-}CH_3$ 2 - cloropentan

$CH_3{-}CH_2{-}CH(Cl){-}CH_2{-}CH_3$ 3 - cloropentan

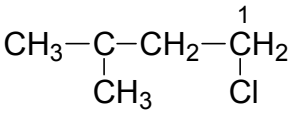
B – 4 izomeri de poziție:

$ClCH_2{-}\overset{*}{C}H(CH_3){-}CH_2{-}CH_3$ 1 - cloro - 2 - metilbutan

$CH_3{-}C(Cl)(CH_3){-}CH_2{-}CH_3$ 2 - cloro - 2 - metilbutan

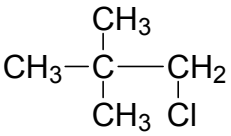


2 - cloro - 3 - metilbutan



1 - cloro - 3 - metilbutan

C – 1 izomer



1 - cloro - 2,2 - dimetilpropan

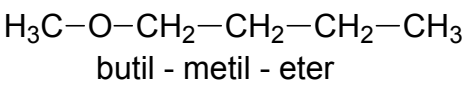
b) vezi derivați halogenați: A – 3 alcooli

B – 4 alcooli

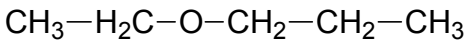
C – 1 alcool

c) Eterii au formula generală R–O–R' deci oxigenul se inserează între 2 atomi de carbon. Pentru scrierea eterilor izomeri cu 5 atomi de carbon ne folosim din nou de pentanii izomeri de la problema 2.1, punctul a)

A – 2 izomeri de poziție

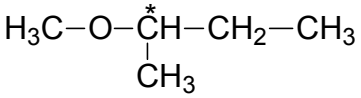


butil - metil - eter

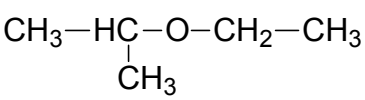


etil - propil - eter

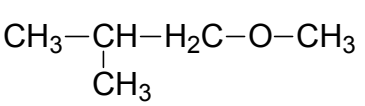
B – 3 izomeri de poziție



sec - butil - metil - eter

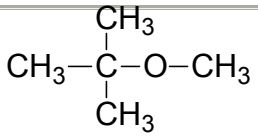


etil - izopropil - eter



izobutil - metil - eter

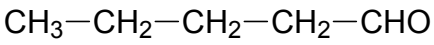
C – 1 izomer de poziție



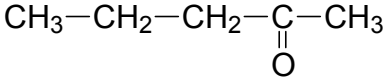
t-butil - metil - eter

2.3 Cu schelet de *n*–pentan (A) sunt 3 compuşi carbonilici

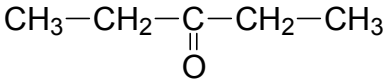
A – 3 izomeri de poziție



pentanal

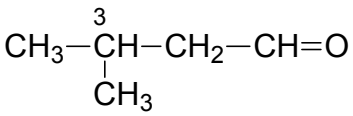


2 pentanonã
metil - propil - cetonã

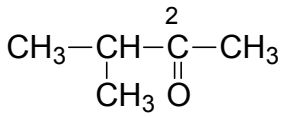


3 - pentanonã
dietil - cetonã

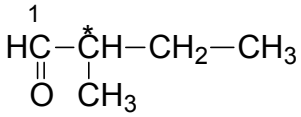
De la scheletul de izopentan (B) se pot scrie 3 compuşi carbonilici izomeri:



3 - metilbutanal
β - metilbutanal

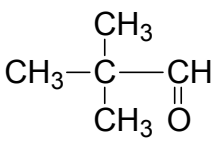


3 - metil - 2 - butanonã
izopropil - metil - cetonã

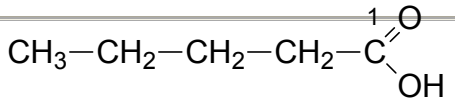


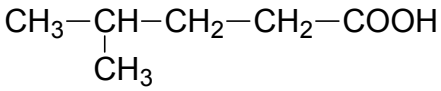
2 - metilbutanal
α - metilbutanal

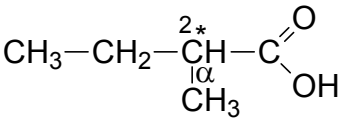
Un singur compus carbonilic derivă de la structura de neopentan (C):

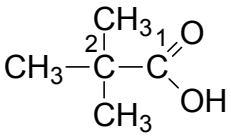


2,2 - dimetilpropanal
neopentilaldehidã

2.4  acid pentanoic (acid valerianic)

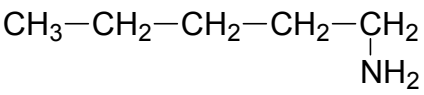

acid 3 - metilbutanoic
acid β - metilbutanoic
acid izovalerianic

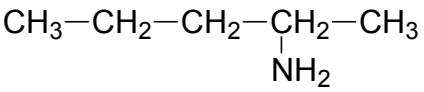

acid 2 - metilbutanoic
acid α - metilbutanoic
acid valerianic optic activ

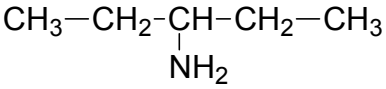

acid 2,2 - dimetilpropanoic
acid pivalic

2.5 a) Amine primare R–NH_2: pentru a scrie aminele primare izomere vezi raționamentul de la problema 2.2 punctele a) şi b).

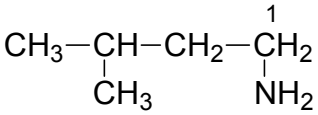
- de la scheletul de *n* – pentan (A): 3 izomeri

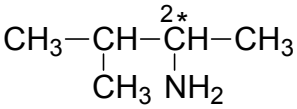
 1 - pentilaminã

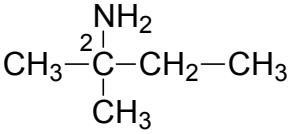
 2 pentilaminã

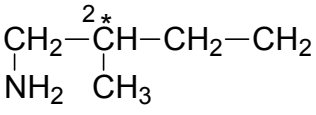
 3 - pentilaminã

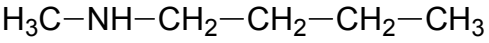
- De la scheletul de izopentan (B): 4 izomeri

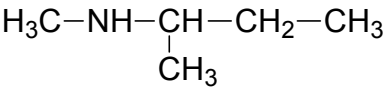

3 - metilbutilamina

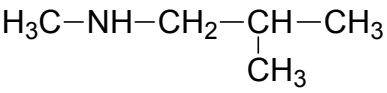

3 - metil - 2 - butilamina

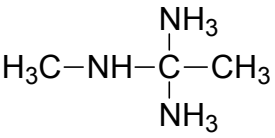

2 - metil - 2 - butilamina


2 - metil - 1 - butilamina

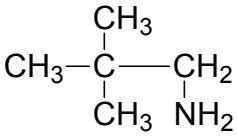

N - metilbutilamina


N - metilsecbutilamina


N - metilizobutilamina


N - metiltertbutilamina

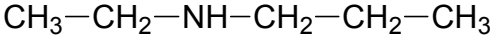
- De la scheletul de neopentan (C): 1 izomer

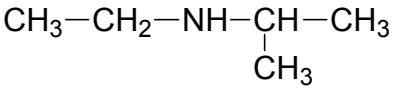

2,2 - dimetilpropilamina
(neopentilamina)

b) amine secundare $R_1 – NH – R_2$

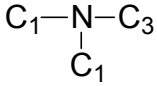
- de tipul $C_1–NH–C_4$: 4 izomeri

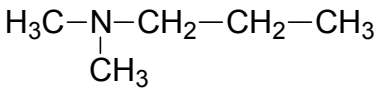
- de tipul $C_2–NH–C_3$: 2 izomeri

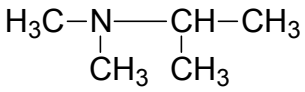

N-etilpropilamina

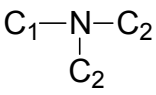

N-etilizopropilamina

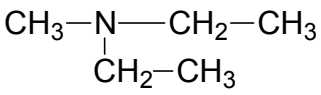
c) amine terțiare $R_1R_2R_3N$

- de tipul  : 2 izomeri


N,N - dimetilpropilamina

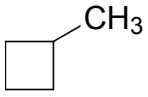

N,N - dimetilizopropilamina

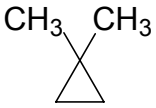
- de tipul  : 1 izomer

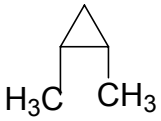

dietilmetilamina

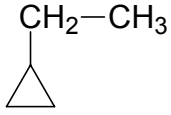
2.6

ciclopentan


metilciclobutan


1,1-dimetilciclopropan


1,2-dimetilciclopropan
cis+trans


etilciclopropan

2.7 a) 2; b) 3; c) 6; d) 6

e) 7; f) 2; g) 1; h) 0

i) 5; j) 3; k) 6; l) 2

m) 9; n) 20; o) 6; p) 1

Capitolul 3

3.1 a) 3,4 – dimetilhexan

b) 2,4 – dimetilpentan

c) 2,2,4 – trimetilpentan (izooctan, în benzină cifra octanică = 100)

d) 3–etil–2–metilhexan; nume corect catenă de şase atomi cu doi substituenți

3–izopropilhexan; nume incorect catenă de şase atomi cu un substituent

e) 4–etil–2,4–dimetilheptan.

3.2 a) 2–metilhexan

b) 2,3–dimetilhexan

c) 4,5–dimetiloctan

d) 3,4–dimetilheptan

e) 3,3–dimetilpentan

f) 2–metil–4–propiloctan

g) 3,4–dimetildecan

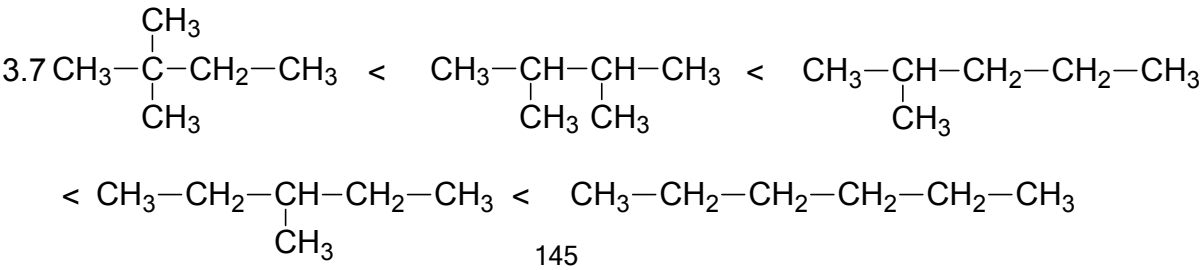
h) 3,4–dimetiloctan.

3.3. 2,2,3–trimetilbutan.

3.4 7 izomeri.

3.5 e).

3.6 3–metilhexan şi 2,3–dimetilpentan.

3.7 

ramificarea catenei scade p.f.-ul, scăderea fiind mai pronunțată când ramificarea este mai aproape de capătul catenei.

3.8 c, a, b.

3.9 a) 3 alchene

b) 1 alchenă

c) 2 alchene

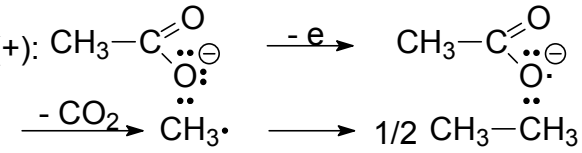
3.10 a) eliminare HCl, H_2/Ni sau tratare cu Mg/eter etilic anhidru şi apoi hidroliză

b) $2H_2$/Ni

c) reducere cu 4[H] în prezență de Zn(Hg) + HCl sau varianta 2-a: halogenare la 2–butanol cu H_2/Ni, deshidratare (- H_2O) şi la sfârşit + H_2/Ni

3.11 4 izomeri: *n*-octan, 2,5 – dimetilhexan, 3,4 – dimetilhexan şi 2,2,3,3 – tetrametilbutan.

3.12 La anod (+):



Prin sinteză Kolbe *n*–butanul rezultă la electroliza propionatului de sodiu iar 2,3–dimetilbutanul se formează la electroliza izobutiratului de sodiu $(CH_3)_2CH–COONa$.

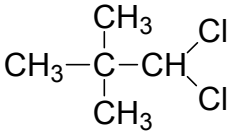
3.13 a) 2 compuşi

b) 2 compuşi

c) 3 compuşi

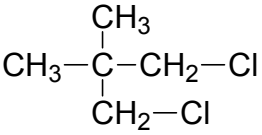
d) 4 compuşi

3.14 neopentanul



1,1 - dicloro - 2,2 - dimetilpropan

şi



1,3 - dicloro - 2,2 - dimetilpropan

3.15 a) 2,3–dimetilbutan

b) 2,2–dimetilbutan şi *n*–hexan

c) 3–metilpentan

d) 2–metilpentan.

3.16 a) $CH_3-CH_2-CH_2-CH_3 \longrightarrow$

$CH_3-CH_3 + CH_2=CH_2$

$CH_4 + CH_2=CH-CH_3$

$CH_3-CH=CH-CH_3 + H_2$

$CH_2=CH-CH_2-CH_3 + H_2$

b) $CH_3\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}CH_3 \longrightarrow$

$CH_4 + CH_2=CH-CH_2-CH_3$

$CH_3-CH_3 + CH_2=CH-CH_3$

$CH_3-CH_2-CH_3 + CH_2-CH_2$

$CH_2=CH-CH_2-CH_2-CH_3 + H_2$

$CH_3-CH=CH-CH_2-CH_3 + H_2$

3.17 clorurare apoi Mg/eter etilic şi hidroliză în D_2O.

3.18 c).

3.19 a) 17,5 m^3 aer; 16 m^3; 12,5% CO_2; 87,5% N_2.

3.20 3,75, 37,5% pentru metan; 18,71 pentru apă.

3.21 10,9 m^3

3.22 1818 m^3

3.23 1903 L.

Capitolul 4

4.1 a) 3–*n*-propil–2–heptenă (catena cea mai lungă care conține şi dubla legătură C=C)

b) 3,4,4–trimetil–1–pentenă

c) 3–metil–3–hexenă

d) 3,3–dimetilciclohexenă

e) 4–*n*-butil–7–metil–2–octenă

f) 3,3–dimetil–1–butenă (*t*-butiletenă)

g) 2–etil–1–butenă

h) 2,2,5,5–tetrametil–3–hexenă (1,2–di–*t*-butiletenă)

4.2 a) 2–etil–1–butenă

b) 4–etil–4–octenă

c) 4–etil–4–octenă

d) 2,3–dimetilciclopentenă

e) 4–etil–1–metilciclohexenă

4.3 De la scheletul de *n*–hexan derivă 3 alchene:

1–hexenă

2–hexenă (*cis* + *trans*)

3–hexenă (*cis* + *trans*)

De la scheletul de 2–metilpentan derivă 4 alchene:

2–metil–1–pentenă

2–metil–2–pentenă

3–metil–2–pentenă

4–metil–1–pentenă

De la scheletul de 3–metilpentan derivă 3 alchene:

3–metil–1–pentenă (C_3–asimetric)

3–metil–2–pentenă (izomerie Z + E)

2–etil–1–butenă

De la scheletul de 2,3–dimetilbutan derivă 2 alchene

2,3–dimetil–1–butenă

2,3–dimetil–2–butenă

De la scheletul de 2,2–dimetilbutan (neohexan) derivă o alchenă:

3,3–dimetil–1–butenă (*t*–butiletenă).

4.4 a) Z (izopropil > propil)

b) E (alil > propil)

c) E

d) nu prezintă izomerie Z–E

e) Z

4.5 a) monosubstituită

b) 1,2–disubstituită

c) 1,1–disubstituită

d) monosubstituită

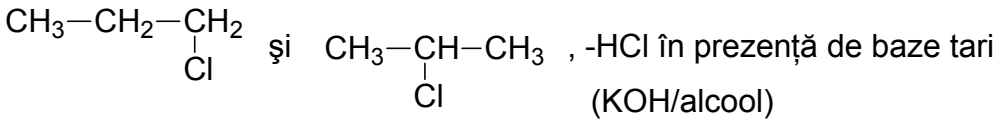
e) trisubstituită

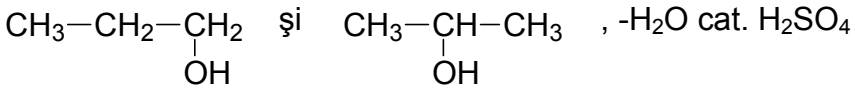
f) 1,2–disubstituită

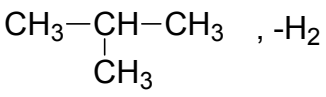
g) tetrasubstituită

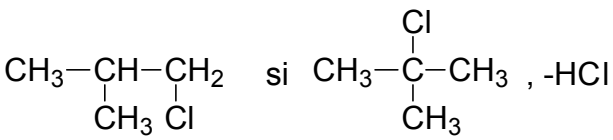
h) trisubstituită.

4.6 a) $CH_3–CH_2–CH_3$, - H_2, t^0 şi catalizator Cr_2O_3/Al_2O_3

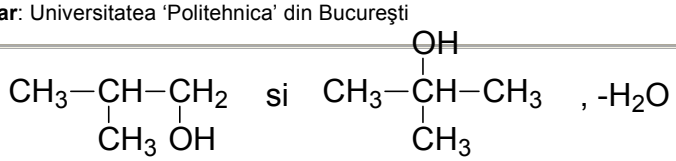




b) 



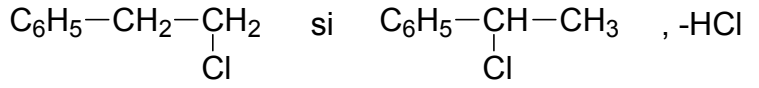
clorura de izobutil clorura de *t*-butil



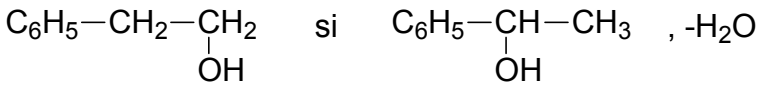
alcool izobutilic alcool *t*-butilic

c) $C_6H_5—CH_2—CH_3$, $-H_2$

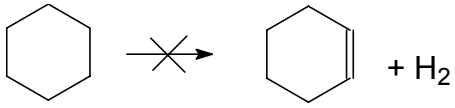
etilbenzen



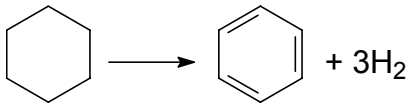
2-fenil-1-cloroetan 1-fenil-1-cloroetan

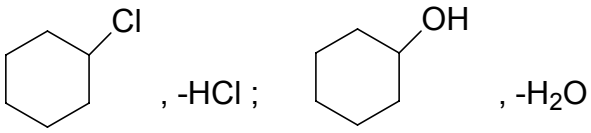


2-feniletanol 1-feniletanol

d)  + H_2

dehidrogenarea ciclohexanului conduce la benzen, un compus cu o stabilitate deosebită.

 + $3H_2$



clorociclohexan ciclohexanol

4.7 a) 1–pentenă

b) 2–butenă > 1–butenă

c) 2–pentenă

d) reacția nu are loc

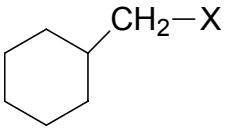
e) metilciclohexenă

f) 4–metil–3–hexenă şi 3–metil–2–hexenă produşi principali;
2–etil–1–pentenă produs minor.

4.8 a) $CH_2(X)-CH_2-CH_2-CH_3$

b) $(CH_3)_2CH-CH_2X$ şi $(CH_3)_3C-X$

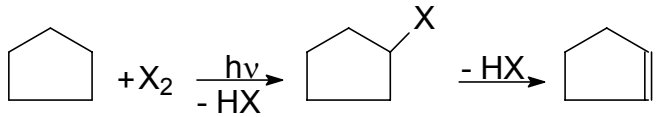
c) $CH_3-CX(CH_3)-CH_2-CH_3$ şi $CH_3-CH(CH_3)-CHX-CH_3$

d) 

4.9 a) $-H_2O$/cat. H_2SO_4

b) –HBr în prezență de KOH/alcool

c) Nu se poate aplica reacția de hidrogenare, se procedează astfel:



x = Cl_2, Br_2

4.10 a) 2–pentena

b) metilciclopentenă

c) 1–fenilpropenă

d) metilciclohexenă

e) 2–metil–2–butenă (trimetiletena)

4.11 izobutenă; 1–butenă; *trans*–2–butenă; *cis*–2–butenă;

Explicații: izobutena; alchenă ramificată are p.f. cel mai scăzut, izomerul *cis* are p.f. mai ridicat ca cel al izomerului *trans* datorită momentului de dipol care face să existe atracții van der Waals intermoleculare.

4.12 Stabilitatea creşte prin substituirea dublei legături.

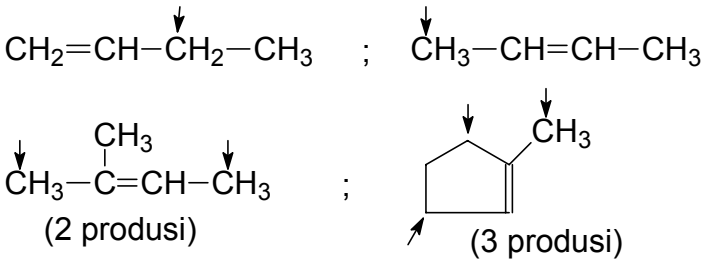
grad de substituire: tetra tri di mono etenă
stabilitatea creşte ←

Pentru perechea de izomeri geometrici izomerul *trans* este mai stabil (mai sărac în energie).

4.13 Surplusul de energie la izomerul *cis* este dat de vecinătatea în spațiu a substituenților voluminoşi; în cazul 2–butenei cele două grupe metil. La 4,4–dimetil–2–pentenă vecine în spațiu sunt grupa metil şi grupa *t*–butil (o grupă foarte voluminoasă) deci sunt interacții de respingere mari care duc la creşterea conținutului energetic al moleculei.

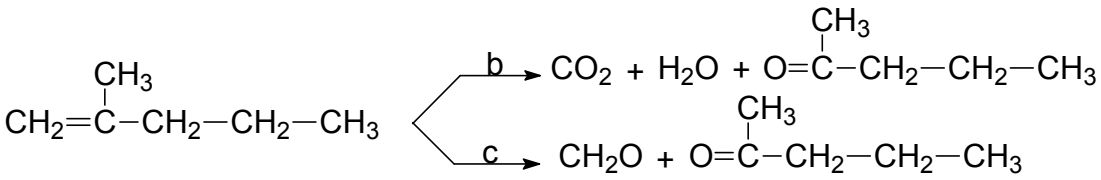
4.14
- 1–butenă
  - 2–bromobutan
  - 1,2–dibromobutan
  - 2–butanol
  - 1–cloro–2–butanol
- 2–butenă
  - 2–bromobutan
  - 2,3–dibromobutan
  - 2–butanol
  - 3–cloro–2–butanol
- 2–metil–2–butena
  - 2–bromo–2–metilbutan
  - 1,2–dibromo–2–metilbutan
  - 2–metil–2–butanol
  - 1–cloro–2–metil–2–butanol
- 1–metilciclopentan
  - 1–bromo–1–metilciclopentan
  - 1,2–dibromo–1–metilciclopentan
  - 1–metilciclopentanol
  - 2–cloro–1–metilciclopentanol

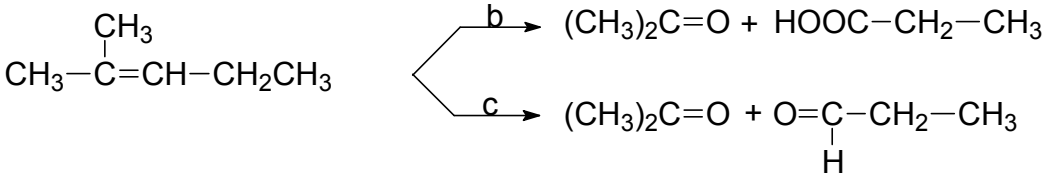
4.15 Substituție în poziție alilică:

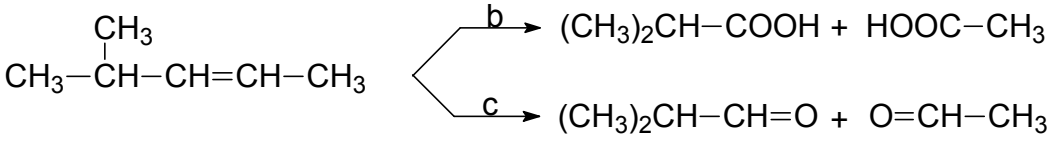


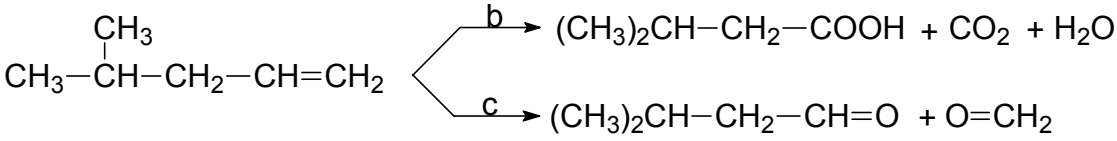
4.16 a) dioli vecinali

b) şi c) ruperea moleculei în dreptul dublei legături





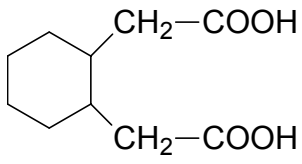




4.17 a) $CH_3—CO—(CH_2)_4—COOH$

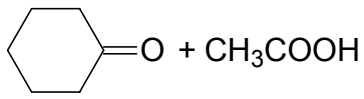
b) $CH_3—CO—(CH_2)_3—CO—CH_3$

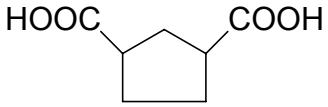
c)



d) 1,6 - ciclodecandiona

e)



f) 

g) $CH_3-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-CH_2-CH_2-\underset{\underset{HOOC-CH_2}{|}}{CH}-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-CH_3 + CO_2 + H_2O$

4.18 e).

4.19 b).

4.20 d).

4.21 0,2 moli $K_2Cr_2O_7$ + 0,8 moli H_2SO_4

0,15 moli $K_2Cr_2O_7$ + 0,6 moli H_2SO_4

4.22 2–metil–2–butenă.

4.23 2 formule de structură: 2–hexenă şi 4–metil–2–pentenă

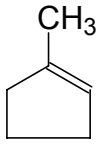
4.24 C_5H_{10}

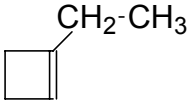
4.25 2–metil–2–pentenă + 4–metil–2–pentenă;

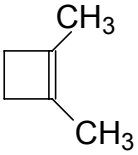
3 formule de structură cu schelet derivat de la 2–metilpentan

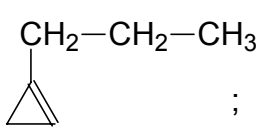
4.26 700 m^3; 33,5 g/mol; 1,49 g/L

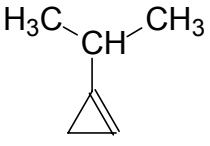
4.27 d).

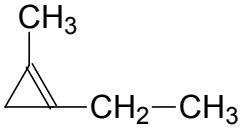
4.28 C_6H_{10}; 

; 

; 



; 

; 

4.29 De la scheletul de *n*-hexan derivă: 4 diene

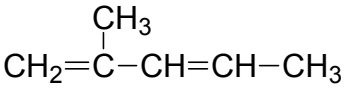
$CH_2=CH–CH=CH–CH_2–CH_3$ 1,3–hexadienă (Z, E)

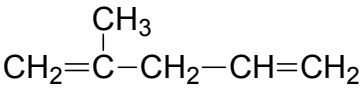
$CH_2=CH–CH_2–CH=CH–CH_3$ 1,4–hexadienă (Z, E)

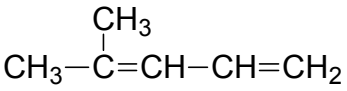
$CH_2=CH–CH_2–CH_2–CH=CH_2$ 1,5–hexadienă

$CH_3–CH=CH–CH=CH–CH_3$ 2,4–hexadienă(3 izomeri geometrici)

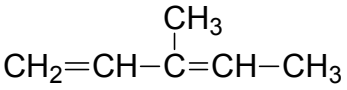
De la scheletul de 2–metilpentan derivă: 3 diene

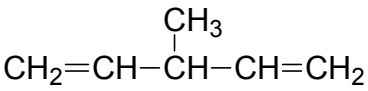

2–metil–1,3–pentadiena (Z, E)

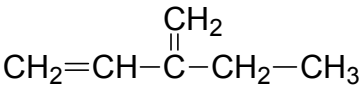

2–metil–1,4 –pentadiena


4–metil–1,3–pentadiena

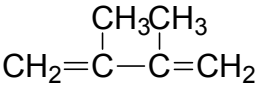
De la scheletul de 3–metilpentan derivă: 3 diene

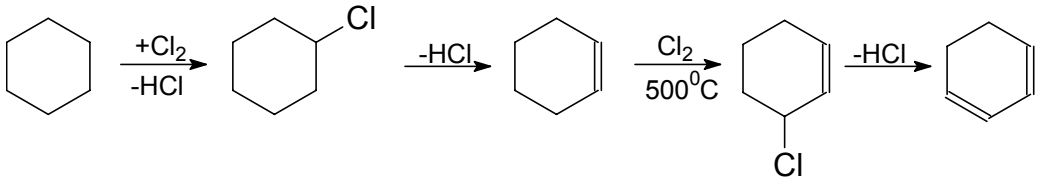

3–metil–1,3–pentadiena (Z, E)


3–metil–1,4–pentadiena


2–etil–1,3–butadiena

De la scheletul de 2,3–dimetilbutan derivă: 1 dienă


2,3–dimetil–1,3–butadiena

4.30 

Obs: **nu se poate aplica reacția de dehidrogenare a ciclohexanului deoarece rezultă direct benzen, un compus deosebit de stabil.**

4.31 Primul derivat clorurat se formează prin adiție 1,2; cel de al doilea rezultă prin adiție 1,4 caracteristică dienelor conjugate.

4.32 a) + Br_2 (adiție 1,4), apoi + HCl

b) +2 Cl_2

c) + HCl (adiție 1,4), apoi + Br_2

d) + Cl_2 (adiție 1,4), apoi + Br_2

e) + $KMnO_4$/mediu bazic (oxidare Baeyer)

4.33

Diena	$-\Delta H^0$ kcal/mol		
	determinat	calculat	
1,4–pentadienă	60,8	60,6	2 x 30,3
1,5–hexadienă	60,5	60,6	2 x 30,3
1,3–butadienă	57,1 (a)	60,6	2 x 30,3
1,3–pentadienă	54,1 (a)	58,9	30,3 + 28,6
izopren	53,4 (a)	58,3	30,3 + 28
2,3–dimetill–1,3–butadienă	53,9 (a)	56	28 x 2

a) valorile experimentale sunt mai mici cu 2-5 Kcal/mol datorită conjugării care face ca molecula să fie mai săracă în energie (mai stabilă).

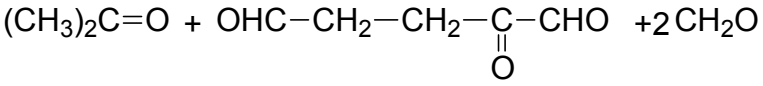
4.34 56 Kcal/mol (2 x 28), deci alena are un conținut suplimentar de energie de 15 Kcal/mol ceea ce o face mai nestabilă.

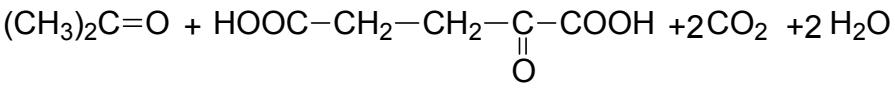
4.35 Două formule de structură:

2,3–dimetil–2,4–hexadiena

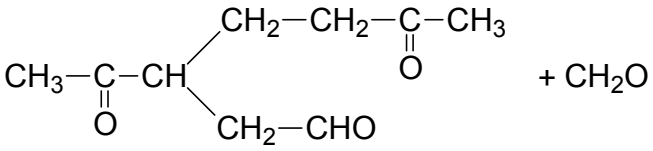
2,4–dimetil–2,4–hexadiena.

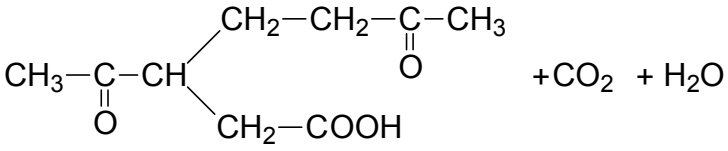
4.36 Mircen



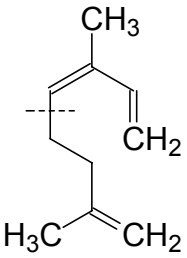


Limonen

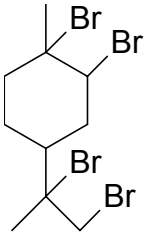




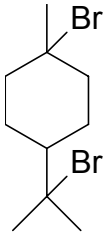
4.37 Structura ocimenului este:



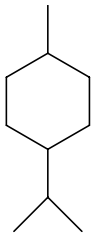
4.38 a)



b)

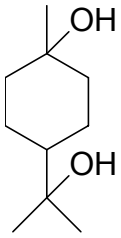


c)



mentan

d)



Capitolul 5

5.1 a) 2,2–dimetil–3–hexină (etil–*t*–butilacetilenă)

b) 6–metil–3–octina

c) 2,5–dimetil–3–hexina (diizopropilacetilena)

d) 2,5–octadiina

e) 3,3–dimetil–1,5–hexadiina

5.2 a) 1–hepten–6–ina (dubla legătură are prioritate)

b) 3–metil–2–hexen–4–ina (prioritate pentru C=C)

5.3 a) 1,3,5,11–tridecatetraen–7,9–diină

b) 1–tridecen–3,5,7,9,11–pentaină

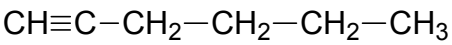
5.4 a) 3,3,6–trimetil–1–heptină

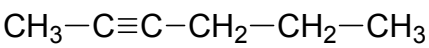
b) 3–metil–5–hepten–1–ină

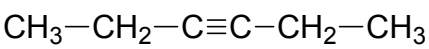
c) 4,7,8–trimetil–1–nonină

d) 3–hexen–1–ină

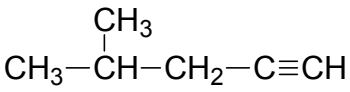
5.5 De la scheletul de *n*-hexan derivă 3 alchine:

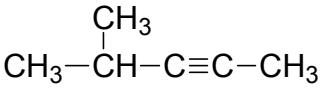

1–hexină (*n*–butilacetilenă)


2–hexină (etil–propilacetilenă)

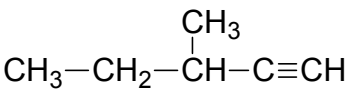

3–hexină (dietilacetilenă)

De la scheletul de 2–metilpentan derivă 2 alchine:

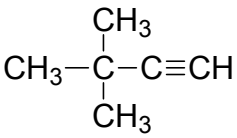

4–metil–1–pentină (izobutilacetilenă)


4–metil–2–pentină(izopropil–metilacetilenă)

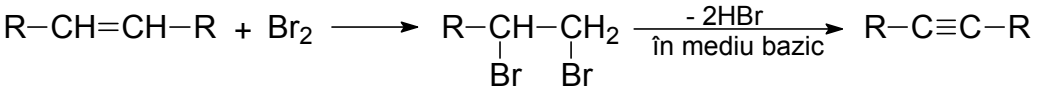
De la scheletul de 3–metilpentan derivă o alchină:

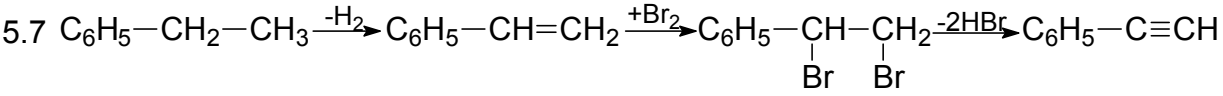

3–metil–1–pentină

De la scheletul de 2,2–dimetilbutan derivă o alchină:


3,3–dimetil–1–butina (*t*–butilacetilenă)

5.6 Adiție de halogen (Cl_2, Br_2) apoi dublă dehidrohalogenare:



5.7 

5.8 a) 2–cloro–1–butenă

b) 1–butenă

c) 2–butanonă

d) 1,2–diclorobutan (Z + E)

e) 2,2–diclorobutan

f) 1,1,2,2–tetraclorobutan

g) $CH_3-CH_2-C\equiv CH^{\ominus}Na^{\oplus}$

h) $CH_3–CH_2–C\equiv C–Cu$

i) $CH_3-CH_2-\underset{\displaystyle O-CO-CH_3}{\underset{|}{CH}}=CH_2$

j) 2–ciano–1–butenă

5.9 a) 3–cloro–3–hexenă

b) *cis*–2–hexenă

c) 3–hexanonă

d) 3,4–dibromohexenă (*cis* + *trans*)

e) 3,3–diclorohexan

f) 3,3,4,4–tetraclorohexan

g) şi h) reacțiile nu au loc

i) $CH_3-CH_2-\underset{\displaystyle O-CO-CH_3}{\underset{|}{CH}}=CH-CH_2-CH_3$

j) 3–ciano–3–hexenă

5.10) B: $CH_3-C\equiv CH$

D: $CH_3-C\equiv C-CH_2-CH_3$

Derivații halogenați conțin o legătură covalentă polară $C^{\delta+}-Hlg^{\delta-}$ care suferă heteroliză. Locul ionului de halogenură va fi luat de un ion acetilură.

5.11 $HC{\equiv}CNa + CH_3{-}CH_2{-}\underset{\displaystyle Br}{\underset{|}{C}}H_2 \longrightarrow CH_3{-}CH_2{-}CH_2{-}C{\equiv}CH$

$$\xrightarrow[2)\ CH_3CH_2CH_2Br]{1)\ Na} CH_3{-}CH_2{-}CH_2{-}C{\equiv}C{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_3 \xrightarrow[Ni]{+2H_2} n\text{-octan}$$

5.12 $CH_4 \longrightarrow C_2H_2 \longrightarrow NaC{\equiv}CNa \xrightarrow{2C_5H_5{-}Br}$

$$CH_3{-}CH_2{-}C{\equiv}C{-}CH_2{-}CH_3 \xrightarrow[2Pd/Pb^{\oplus}]{H_2} \begin{matrix} CH_3{-}CH_2 & & CH_2{-}CH_3 \\ & \diagdown\ \diagup & \\ & C{=}C & \\ H & \diagup\ \diagdown & H \end{matrix}$$

5.13 D: $CH_2{=}\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}{-}C{\equiv}CH$ E: izopren

J: butadiena

H: $\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{CH_2}}{-}C{\equiv}C{-}\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{CH_2}}$

Acetona şi formaldehida sunt compuşi carbonilici. Având o dublă legătură au caracter nesaturat şi dau reacţii de adiţie $\left(\diagdown C^{\delta+}{=}O^{\delta-}\right)$

Compuşii de adiţie B şi G sunt alcoxizi deci în apă suferă hidroliză.

5.14 a) $CH{\equiv}CH \xrightarrow[2Pd/Pb^{\oplus}]{H_2} CH_2{=}CH_2 \xrightarrow{+Cl_2} \underset{\displaystyle Cl}{\underset{|}{CH_2}}{-}\underset{\displaystyle Cl}{\underset{|}{CH_2}}$

b) + $2Cl_2$ apoi –HCl sau

+ Cl_2, –HCl şi din nou + Cl_2

c) produs b + Cl_2 sau

alchenă + $2Cl_2$ şi apoi substituţie + $Cl_2/h\nu$

d) + Br_2, + Cl_2 sau invers

5.15 a) $K=\frac{[R-C\equiv C^{\ominus}]\,[H_2O]}{[R-C\equiv CH]\,[HO^{\ominus}]}=\frac{[R-C\equiv C^{\ominus}]\,[H_2O]\,[H_3O^{\oplus}]}{[R-C\equiv CH]\,[HO^{\ominus}]\,[H_3O^{\oplus}]}=\frac{Ka(R-C\equiv CH)}{Ka(H_2O)}=\frac{10^{-25}}{10^{-16}}=10^{-9}$

Echilibrul complet deplasat spre stânga, ionul de acetilură nu există în apă.

b) $K=\frac{[R-C\equiv C^{\ominus}]\,[NH_3]}{[R-C\equiv CH]\,[NH_2^{\ominus}]}=\frac{Ka(R-C\equiv CH)}{Ka(NH_3)}=\frac{10^{-25}}{10^{-35}}=10^{10}$

Echilibrul total deplasat spre dreapta.

5.16 Pentru acetaldehidă:

$$K=\frac{[\text{enol}]}{[\text{carbonil}]}=\frac{x}{1-x}=5{,}9\cdot10^{-7}$$

Se aproximează $1-x \approx 1$ şi deci

$x = 5{,}9 \cdot 10^{-7} \Rightarrow 5{,}9 \cdot 10^{-9}\% = 0{,}000000006\%$ enol

ceea ce înseamnă că la 100 de milioane de molecule numai 6 molecule sunt enol.

Pentru acetonă procentul de enol este $4{,}7 \cdot 10^{-11}\%$.

5.17 b)

5.18 a) 4–octina

b) fenilacetilena

c) 2,8–decadiina

d) difenilacetilena (tolan)

5.19 $2CH_4 \longrightarrow C_2H_2 + 3H_2$

inițial	a kmoli	0	0
final	a – x	$\frac{x}{2}$	$\frac{3x}{2}$

a) $\frac{p_0}{p_1} = \frac{n_0}{n} = \frac{a}{a+x} = \frac{1}{1,2}$ x = 0,2a kmoli

masa m = 0,2 · a · 26 = 5,2 · a Kg

b) $\eta = \frac{0,2a}{\frac{a}{2}} = \frac{0,4a}{a} = 0,4 \Rightarrow 40\%$

c) presiunea se dublează.

5.20 16,66% alchină; 8,33 g/mol; 0,37 g/L; 12,5 g/mol; 0,56 g/L.

5.21 *t*–butilacetilena.

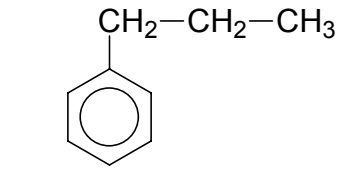
5.22 16,2 kmoli; 48,7 Kg.

5.23 2–hexină şi 4–metil–2–pentină.

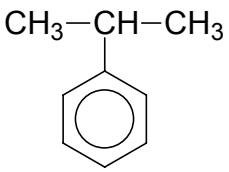
Capitolul 6

6.1 a) patru izomeri: etilbenzen, *o*–, *m*– , *p*–xilen;

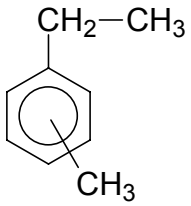
b) 8 izomeri:



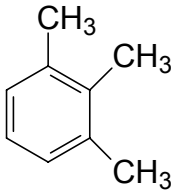
n - propilbenzen



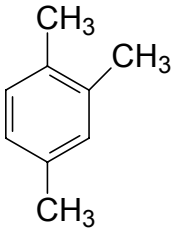
izopropilbenzen (cumen)



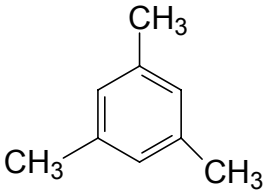
o- ,*m*- , *p* - etiltoluen



1,2,3 - trimetilbenzen



1,2,4 - trimetilbenzen



1,3,5 - trimetilbenzen (mesitilen)

6.2 a) 2–fenil–4–metilhexan (listarea substituenților în ordinea alfabetică)

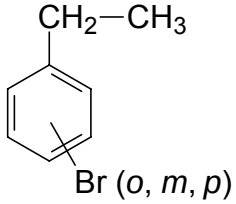
b) *t*–butilbenzen

c) 1,2,3,5–tetrametilbenzen

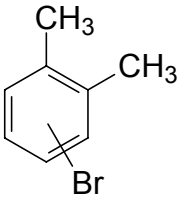
d) 3,5–dimetilizopropilbenzen

6.3 Patru izomeri: clorura de benzil, ,*o*–, *m*– , *p*–clorotoluen.

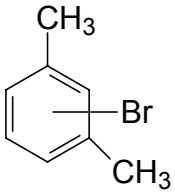
6.4



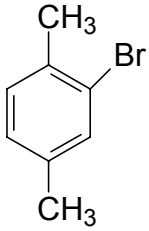
(3 izomeri)



(2 izomeri)

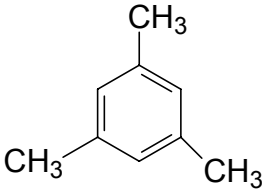


(3 izomeri)



(1 izomer)

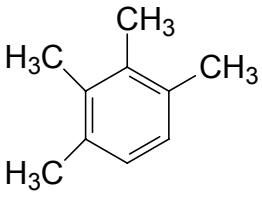
6.5



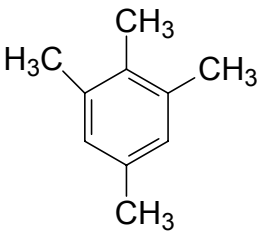
mesitilenul

b) etilbenzenul şi *m*–xilenul

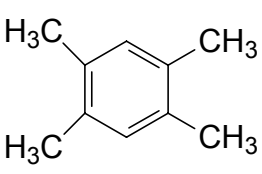
6.6 a) patru structuri:



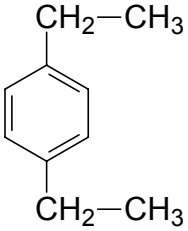
1,2,3,4



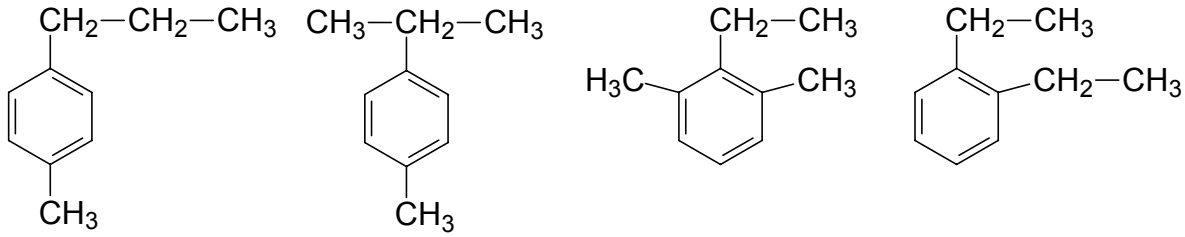
1,2,3,5



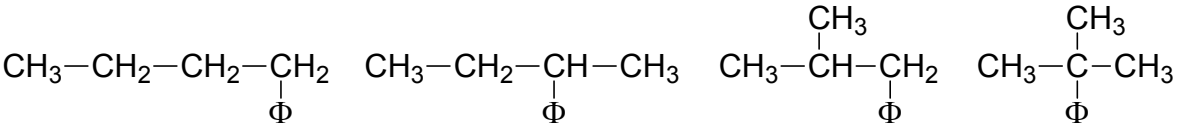
1,2,4,5



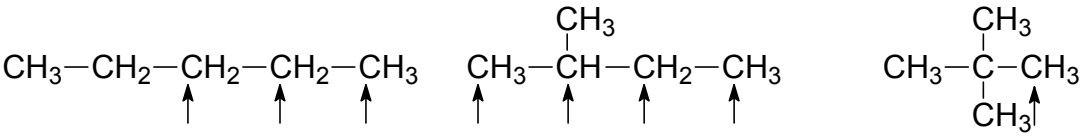
b) patru structuri:



6.7 a) $C_{10}H_{14}$ patru izomeri: grupa fenil substitue un hidrogen din molecula de *n*–butan sau din cea de izobutan.



b) $C_{11}H_{16}$ opt izomeri:



3 izomeri 4 izomeri 1 izomer

6.8

Reactant, condiții de reacții	alchenă	benzen
H_2, 20^0C; 1 at, Ni	+	-
$Br_2 + H_2O$	+	-
HCl	+	-
H_2, presiune, temperatură, Ni	+	+
$KMnO_4$, mediu bazic, (Baeyer)	+	-
O_3	+	+
$K_2Cr_2O_7 + H_2SO_4$	+	-
Cl_2, hν sau temp.	+	+
H_2O, cat. H_2SO_4	+	-

6.9 Calități: 1) explică raportul de combinare între atomi C_1H_1

2) explică existența celor trei izomeri *orto*, *meta* şi *para* pentru un nucleu aromatic de tip C_6H_5X

3) explică reacțiile de adiție date de benzen în condiții foarte energice.

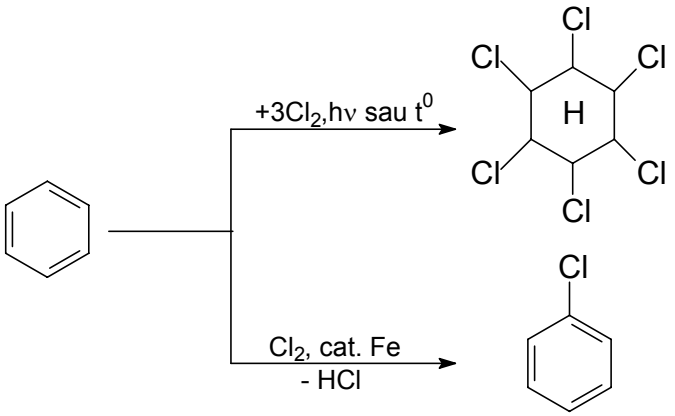
Defecte:1) nu explică geometria moleculei (hexagon regulat)

2) nu explică comportarea chimică:

–benzenul dă reacții de substituție

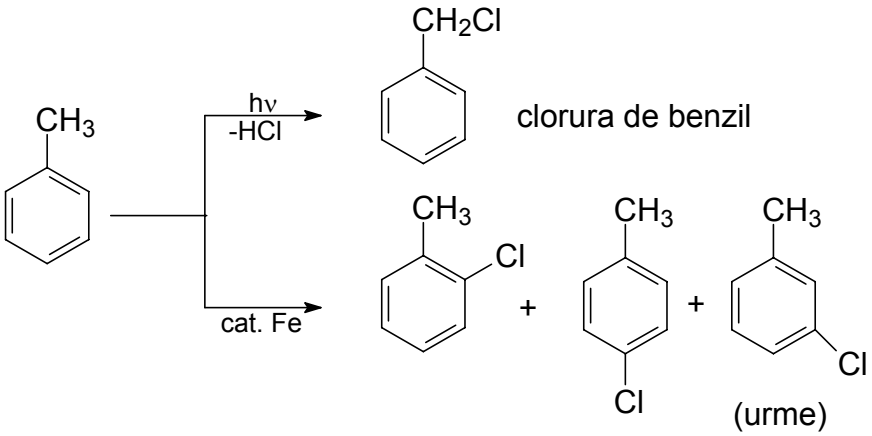
–benzenul este foarte stabil la acțiunea agenților oxidanți

6.10



HCH (hexaclorociclohexan)

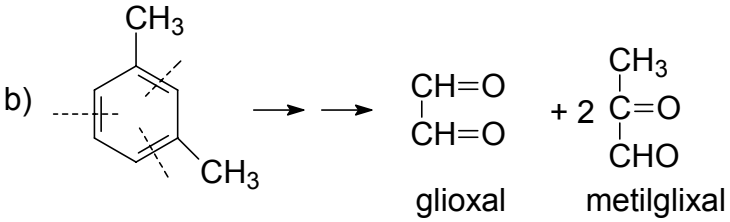
clorobenzenul

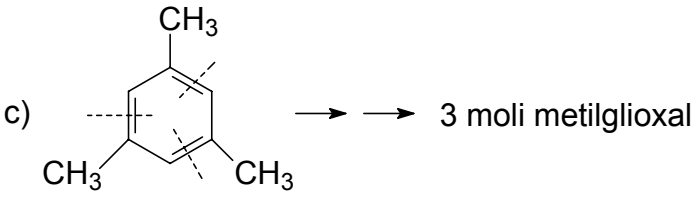


clorura de benzil

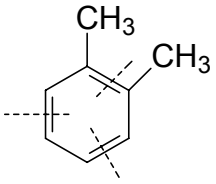
(urme)

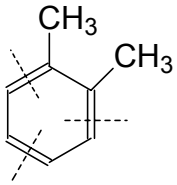
6.11 a) 3 moli glioxal: O=CH–CH=O

b) 

c) 

6.12 *o*–xilen





6.13 a) şi d) nu au loc reacții

b) metilciclohexan

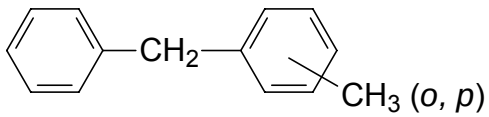
c) clorură de benzil

e) acid benzoic

f) *o*– şi *p*–nitrotoluen

g) *o*– şi *p*–clorotoluen

h) *o*– şi *p*–etiltoluen

i) 

orto- şi *para* - metildifenilmetan

j) acid *o*–toluensulfonic + acid *p*–toluensulfonic (acid tosic)

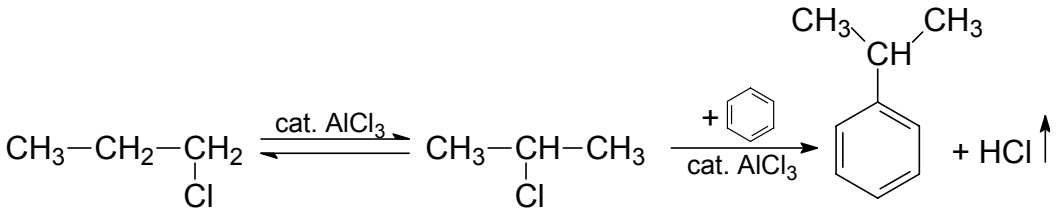
k) acid *m*–nitrobenzoic

l) reacția nu are loc

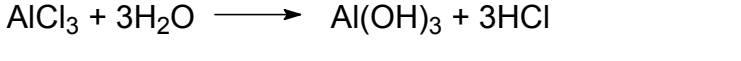
m) acid *o*– şi *p*–nitrobenzoic

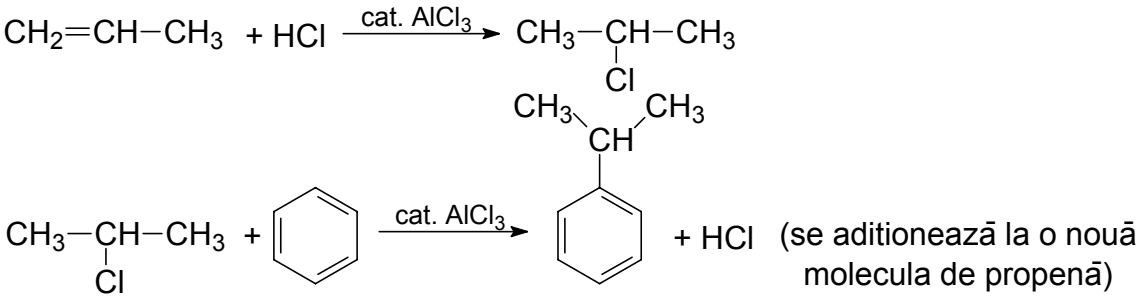
n) *o*– şi *p*–deuterotoluen

6.14 Când agentul de alchilare este cloropropanul:



Când agentul de alchilare este alchena:





6.15 Alchilare "clasică" cu $(CH_3)_3C–Cl$ sau $(CH_3)_2CH–CH_2–Cl$ şi respectiv varianta cu izobutenă, cu observația că această alchenă se polimerizează uşor în prezența acizilor Lewis (ca de exemplu $AlCl_3$).

6.16 a) clorurare (Cl_2/cat.), sulfonare, separare izomer *para*

b) alchilare $CH_3Cl/AlCl_3$, nitrare, separare izomer *para*, oxidare

c) alchilare $CH_3Cl/AlCl_3$, oxidare, nitrare

d) benzen, alchilare → *o*–xilen apoi nitrare şi oxidare.

6.17 a) clorurare, nitrare

b) alchilare, bromurare, oxidare

c) nitrare, clorurare

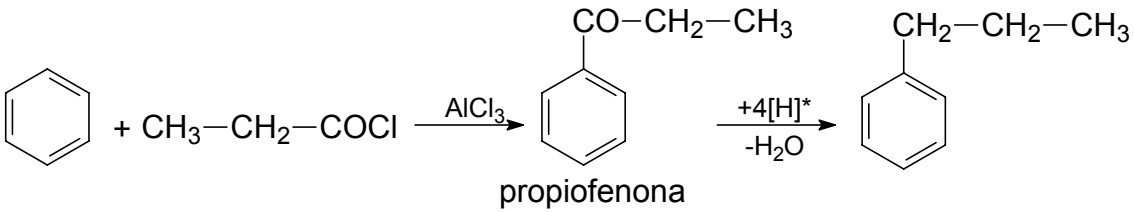
d) alchilare, nitrare, separare izomer *para*, bromurare

e) clorurare, nitrare, separare izomer *para*, clorurare

f) *p*–bromotoluen, oxidare, nitrare

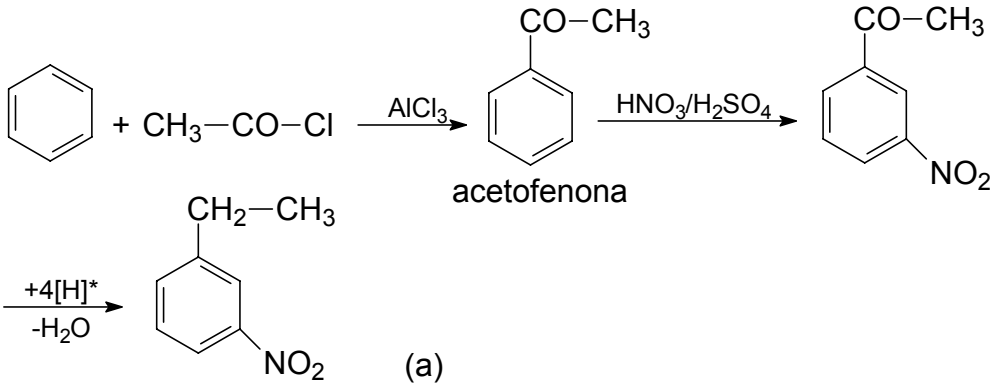
g) *p*–diclorobenzen, nitrare

h) nitrarea avansată a benzenului.

6.18 

propiofenona

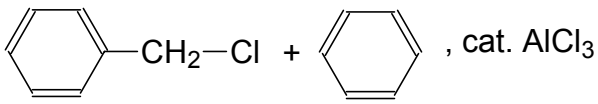
* sau variante: H_2/Ni, $-H_2O$, $+H_2$/Ni

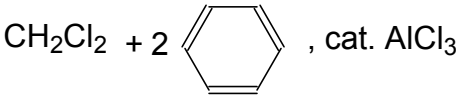


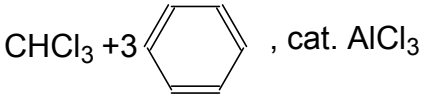
acetofenona (a)

(a) alchilarea Friedel-Crafts a nitrobenzenului nu are loc, grupa nitro dezactivând puternic nucleul aromatic.

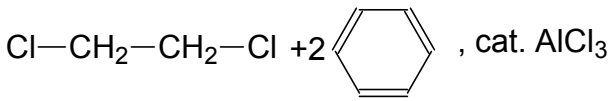
6.19 A: difenilmetan, preparare prin reacție Friedel-Crafts



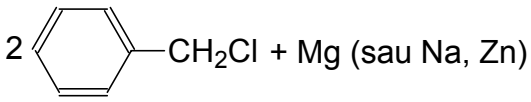
sau 

B: trifenilmetan 

C: 1,2 – difeniletan

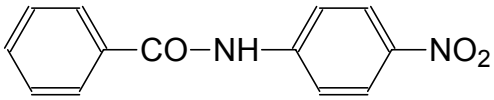


sau

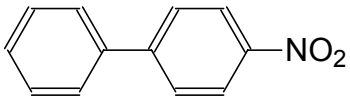


A + $Cl_2/h\nu$, apoi reacție Friedel-Crafts cu benzen.

6.20 a) *p*–nitroacetanilida

b) 

c) *orto* + *para*

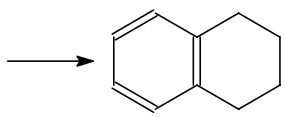
d) 

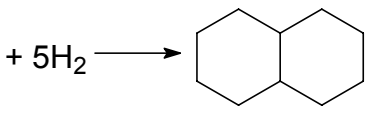
6.21 ordinul I: 1,2,4,5,6,7,11

ordinul II: 3,8,9,10,12

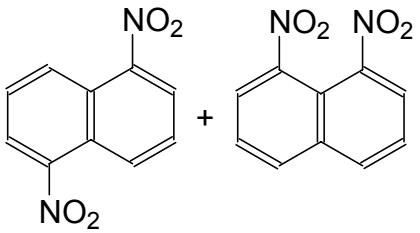
6.22 a) α-nitronaftalină

b) anhidridă ftalică

c)  tetralina

 decalina

d) acid α-naftalinsulfonic

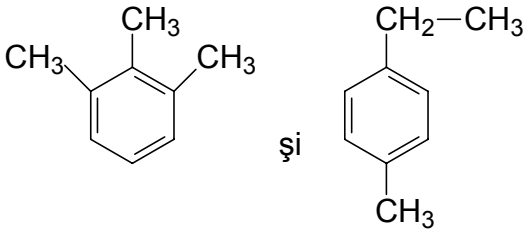
e) 

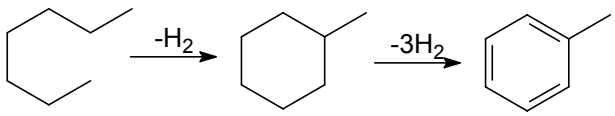
nitrarea se face în inelul nedezactivat

în pozițiile reactive α

f) acid β - naftalinsulfonic

6.23 $\frac{n}{2n-6}=\frac{3}{4}$; n = 9; C_9H_{12} 8 izomeri



6.24 heptan; toluen 

6.25 C_6H_6 şi C_8H_{10}; câte 1,5 moli; 756 L aer; 100,8 L H_2 (c.n.)

6.26 65,7% tetralină

6.27 84,3% ciclohexan; 15,7% benzen.

Capitolul 7

7.1 a) 1–cloro–3–metilbutan

b) 2–bromo–5–clorohexan (enumerare în ordinea alfabetică)

c) 1–cloro–3–etil–4–iodopentan

d) 1,3–dicloro–3–metilbutan

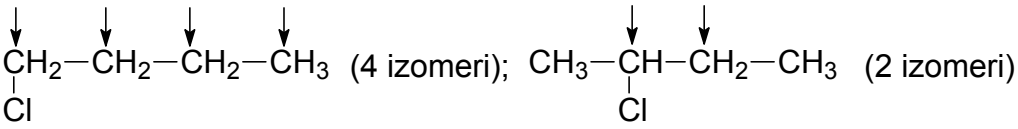
e) 3–bromo–3–etilhexan

f) 5–cloro–2–hexenă (prioritate dublei legături C=C)

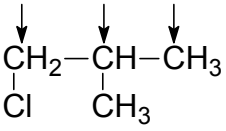
g) *trans*–1,3–diclorociclohexan

h) *cis*–1–bromo–2–etilciclopentan

7.2 De la scheletul de *n*–butan: 6 izomeri, 4 atomi de carbon asimetrici.

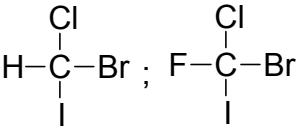


De la scheletul de izobutan: 3 izomeri; 1 atom de carbon asimetric



7.3 2–clorobutanul (2–halogenobutanul);

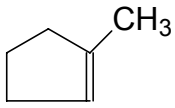
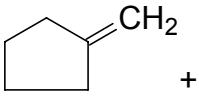
O moleculă de metan substituită cu 3 sau 4 atomi de halogen diferiți.

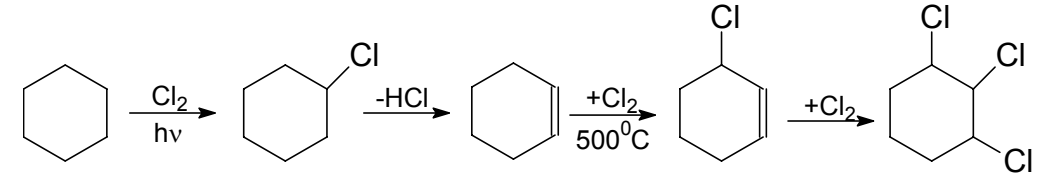


7.4 a) izobutenă + HCl

b) 1–butenă sau 2–butenă + HI

c) propenă + Cl_2, 500^0C

d)  sau  + HCl

e) 

f) $CH{\equiv}CH + HCl/HgCl_2$; $CH_2{=}CH_2 + Cl_2$, apoi –HCl/baze

g) $CH{\equiv}CH + Cl_2$, apoi eliminare de HCl şi adiție de Cl_2 şi din nou eliminare de HCl

h) toluen + Br_2, hν sau t^0C

7.5 a) $CH_4 \longrightarrow CH_3Cl \xrightarrow{H_2O} CH_3OH \xrightarrow{HI} CH_3I$

b) $CH_2{=}CH_2$ → $CH_3{-}CH_2{-}I$ (HI; +HI) / $CH_3{-}CH_2{-}OH$ (+H_2O, cat. H_2SO_4)

c) $C_6H_5{-}CH_3 \xrightarrow[h\nu]{Cl_2} C_6H_5{-}CH_2{-}Cl \xrightarrow{H_2O} C_6H_5{-}CH_2{-}OH \longrightarrow$ $\xrightarrow{+HI} C_6H_5{-}CH_2I$

7.6 c).

7.7 a) etanol

b) $CH_3–CH_2–CN$ propionitril

c) etilamină

d) $CH_3–MgBr$

e) propină

f) $CH_3–CH_2–D$

g) etenă

h) CH_3–C_6H_4–C_2H_5 ($o + p$)

i) $C_2H_5–O–CH_3$

j) metil–etilamină

7.8 a) $C_6H_5–MgCl$

b) nu reacționează

c) Cl, NO_2 ($o + p$)

d) Cl, C_2H_5 ($o + p$)

e) nu reacționează

f) $C_6H_5–D$

g) fenol

h) Cl, Cl ($o + p$)

7.9 Eliminare (-2HCl), apoi H_2/Pd,$Pb^{2\oplus}$ şi în etapa 3-a adiție de Cl_2.

7.10 Eliminări şi adiții de HBr succesive.

7.11 D: O=CH–CH_2–CH_2–CH=O; F: CH_2=O G: 2,4–hexadienă

H: acid oxalic: I: acid acetic

7.12 d).

7.13 b).

7.14 $C_7H_{8-x}Cl_2$ $\frac{35,5x}{92-34,5x}=\frac{44,1}{100}$ x = 2; benzaldehidă

7.15 2:1

7.16 26,30%

7.17 1–clorobutan: 60% clorură de izobutil: 90%

2–clorobutan: 40% clorură de *t*–butil: 10%

Notăm cu k_1, k_2 şi k_3 viteza de reacție a unui hidrogen primar, secundar şi respectiv terțiar:

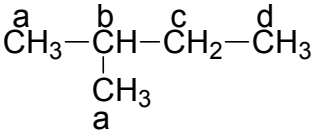
$\frac{6k_1}{4k_2}=\frac{30}{70};$ $\frac{k_1}{k_2}=\frac{4x30}{6x70}=\frac{120}{420}=\frac{1}{3,5}$

$\frac{9k_1}{k_3}=\frac{65}{35};$ $\frac{k_1}{k_3}=\frac{65}{9x35}=\frac{65}{315}\approx\frac{1}{5}$

Concluzia: atomul de hidrogen de la atomul de carbon secundar este de 3,5 ori mai reactiv, iar cel de la un atom de carbon terțiar este de 5 ori mai reactiv ca hidrogenul legat de atomul de carbon primar.

$k_3 > k_2 > k_1$

(~5) (3,5) (1)

7.18 

Tipul de H:	a	b	c	d
nr. de H:	6	1	2	3
reactivitatea rel.:	1	5	3,5	1
suma reactivității:	6	5	7	3

$$\%a = \frac{6}{21}\cdot 100 = 28{,}6\%$$

$$\%b = \frac{5}{21}\cdot 100 = 23{,}8\%$$

$$\%c = \frac{7}{21}\cdot 100 = 33{,}3\%$$

$$\%d = \frac{3}{21}\cdot 100 = 14{,}3\%$$

7.19 3 compuşi

7.20 A = neopentan

B = 2–pentenă

C = ciclohexan

7.21 $\%CH_3Br = \frac{a - 73{,}4}{0{,}108}$

$\%C_2H_5Br = \frac{84{,}2 - a}{0{,}118}$

84,2 > a > 73,4

7.22 $\%CH_3Br = \frac{91{,}9 - a}{0{,}077}$

$\%CH_2Br_2 = \frac{a - 84{,}2}{0{,}077}$

Capitolul 8

8.1 a) 4–metil–2–pentanol (atomul de carbon care conține grupa OH are numărul cel mai mic)

b) 3–fenil–2–butanol

c) 2–propen–1–ol (alcool alilic) (prioritate pentru grupa alcool față de dubla legătură C=C)

d) 3–ciclohexen–1–ol

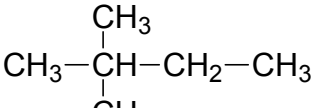
e) 3–etil–2–hexanol

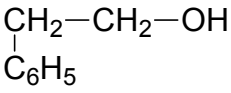
f) 2–metil–1,4–butandiol

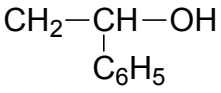
g) *trans*–4–cloro–2–ciclohexen–1–ol (prioritate OH față de halogen)

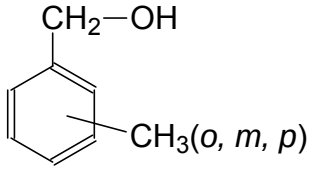
8.2 Pentru a scrie alcoolii izomeri se porneşte de la alcanii izomeri C_6H_{14} pe scheletul cărora se adaugă grupa funcțională de alcool (de fapt se inserează un atom de oxigen pe o legătură C–H)

Scheletul	Nr. alcooli izomeri	Felul alcoolilor			Nr. atomi de carbon asimetrici
		prim.	sec.	terț.	
$CH_3–CH_2–CH_2–CH_2–CH_2–CH_3$ *n* - hexan	3	1	2	-	2
$CH_3–\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{\vert}{CH}}–CH_2–CH_2–CH_3$ 2 - metilpentan	5	2	2	1	3
$CH_3–CH_2–\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{\vert}{CH}}–CH_2–CH_3$ 3 - metilpentan	4	2	1	1	3
$CH_3–\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{\vert}{CH}}–\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{\vert}{CH}}–CH_3$ 2,3 - dimetilbutan	2	1	-	1	1

 2,2 - dimetilbutan	3	2	1	-	1
	17	8	6	3	10

8.3 
2 - feniletanol


1 - feniletanol


alcool *o* -, *m* -, *p* -metilbenzilic

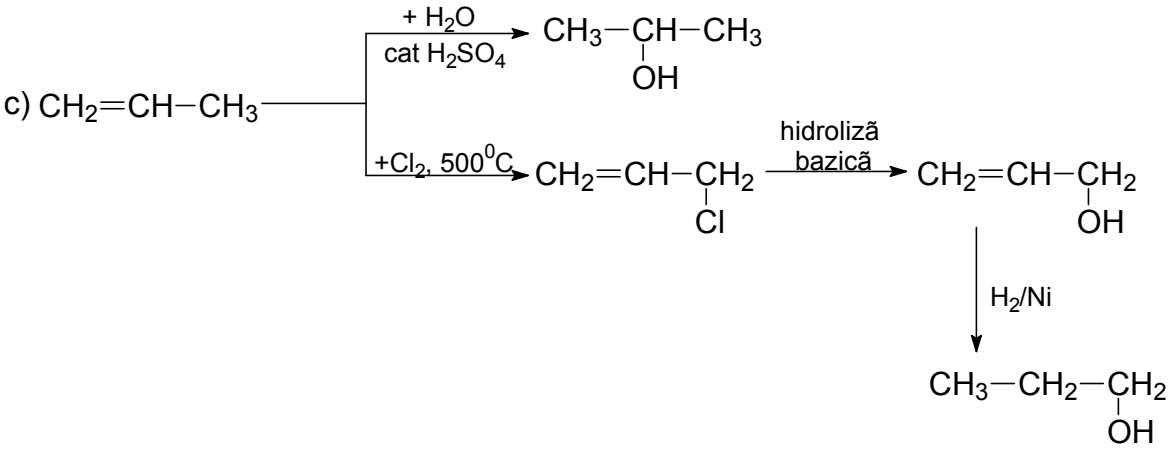
1. $CH_4 + H_2O \xrightarrow[t^0]{Ni} CO + 3H_2$

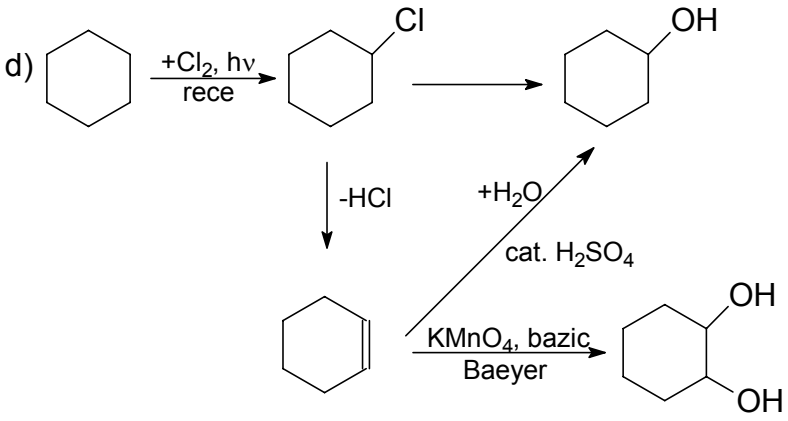
8.4 a) $CO + 2H_2 \xrightarrow[t^0,\ pres]{ZnO/Cr_2O_3} CH_3-OH$

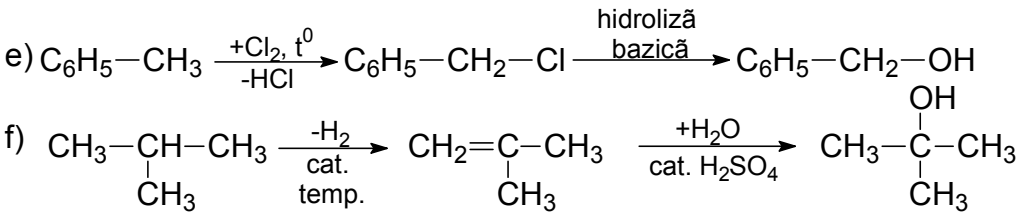
2. $CH_4 + Cl_2 \xrightarrow[-HCl]{h\nu} CH_3-Cl \xrightarrow{NaOH} CH_3-OH + NaCl$

b) 1. $CH_2=CH_2 + H_2O \xrightarrow{cat\ H_2SO_4} CH_3-CH_2-OH$

2. $CH_2=CH_2 + HCl \longrightarrow CH_3-CH_2-Cl \xrightarrow{NaOH} CH_3-CH_2-OH + NaCl$

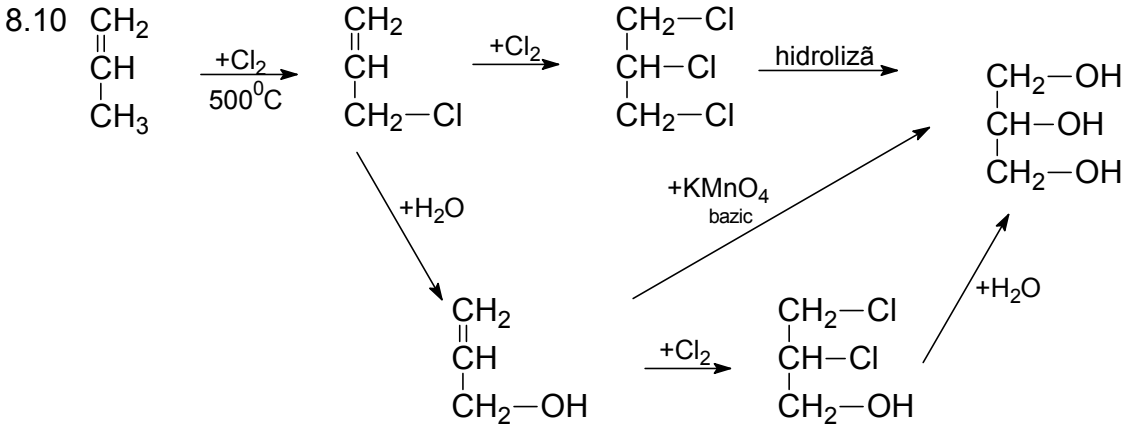
c) 





8.5 2–pentanol; 2–metil–2–butanol
3–pentanol; 3–metil–2–butanol.

8.6 e). 8.7 f). 8.8 c). 8.9 d).



8.11 1–butanol > izobutanol > 2–butanol > *t*–butanol; ramificarea scade p.f.-ul; *t*–butanolul , o moleculă aproximativ sferică dă legături slabe Wan der Waals.

8.12 a) clorură de propil
b) sulfat acid de propil
c) alcoxid
d) acetat de propil
e) $CH_3–CH_2 = CH_2$ şi $(CH_3–CH_2–CH_2)_2O$
f) metil–propil–eter
g) $CH_3–CH_2–CHO$
h) $CH_3–CH_2–CHO$ şi CH_3CH_2COOH
i) dipropil–eter
j) $CH_3–CH_2–CH_2–O–NO_2$ nitrat.

8.13 <u>d.</u>

8.14 a) $–H_2O$, apoi $+H_2O$
b) idem
c) $–H_2O$ apoi oxidare $KMnO_4$/bazic (Baeyer)
d) $–H_2O$, apoi $Cl_2/500^0C$, hidroliză, H_2/Ni.

8.15 <u>a</u>

8.16 a) $CH_3ONa + C_2H_5Br$; $CH_3Br + C_2H_5ONa$

b) $2C_2H_5OH \xrightarrow{-H_2O} C_2H_5–O–C_2H_5$

c) $CH_2=CH–CH_2–Cl + CH_3ONa$; $CH_2=CH–CH_2ONa + CH_3Br$

d) $C_6H_5–ONa + C_2H_5–Br$

8.17 <u>c</u>.

8.18

	CO	$+ 2H_2$	$\rightleftharpoons$	CH_3OH
initial:	25	75		0
final:	25-x	75-2x		x

$$\frac{25-x}{100-3x+x}=\frac{5}{100}$$

$$\frac{25-x}{100-2x}=\frac{5}{100} \qquad x = 88,9\%$$

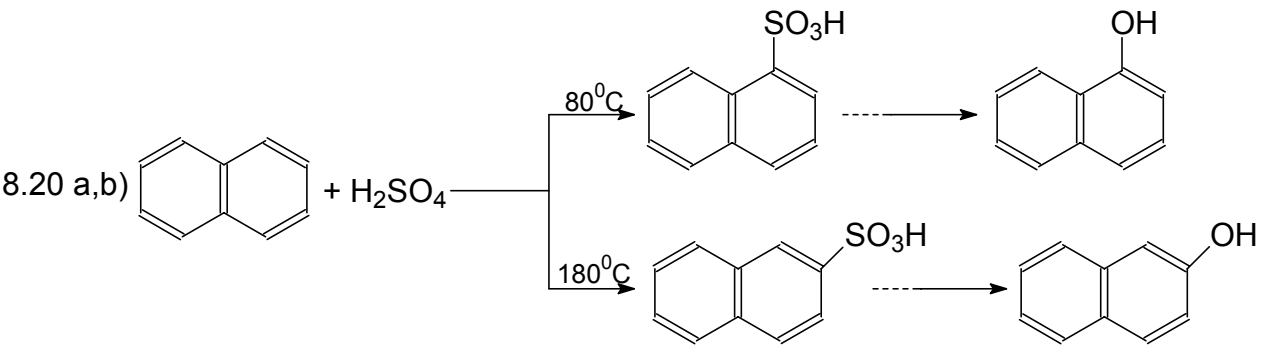
8.19 $CH_3-CH_2-\underset{OH}{CH}-CH_2 + 2[O] \longrightarrow CH_3-CH_2-COOH + H_2O$

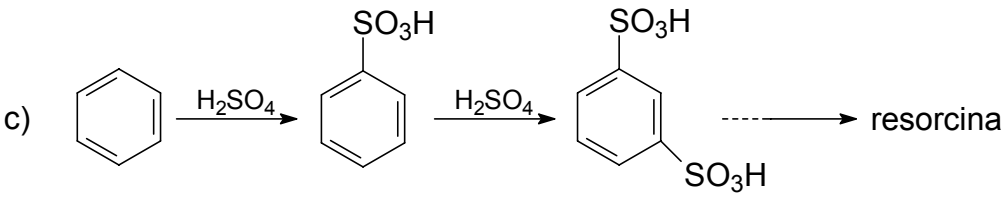
$CH_3-CH_2-\underset{OH}{CH}-CH_3 + [O] \longrightarrow CH_3-CH_2-\underset{O}{C}-CH_3 + H_2O$

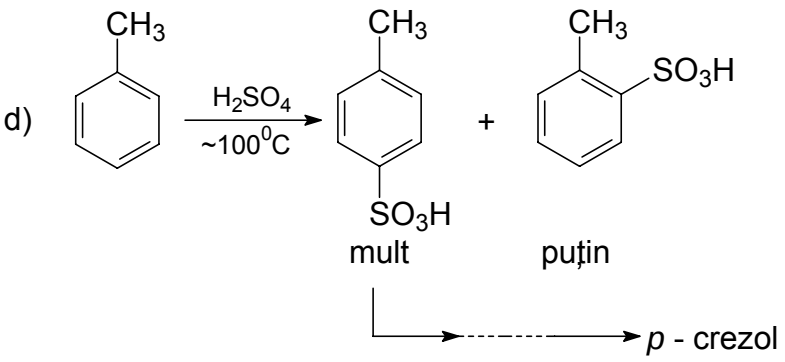
număr moli din fiecare alcool = 0,15 moli

oxigen necesar [O] = 0,30 moli

nr. moli dicromat = 0,1 moli.

8.20 a,b) 

c) 

d) 

8.21 a) fenoxid de sodiu

b) nu reacționează

c) 2,4,6–tribromofenol

d) *o*– şi *p*–nitrofenol

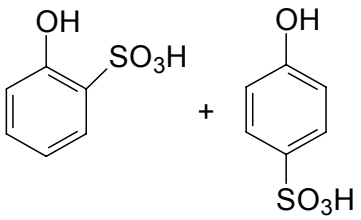
e) colorație $C_6H_5–OFeCl_2$

f) eter: $C_6H_5–O–CH_2–CH_2–CH_3$

g) nu reacționează

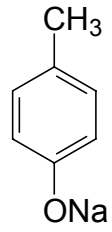
h) esterificare $C_6H_5–O–CO–CH_3$

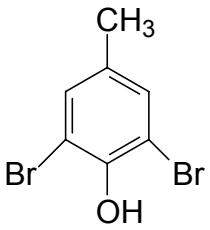
acetat de fenil

i) 

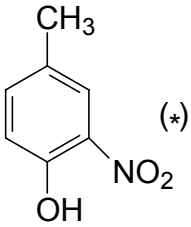
j) esterificare $C_6H_5–O–CO–C_6H_5$

benzoat de fenil

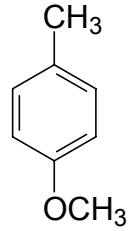
8.22 a) 

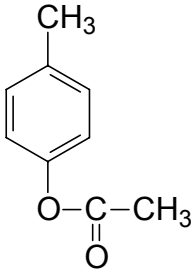
b) 

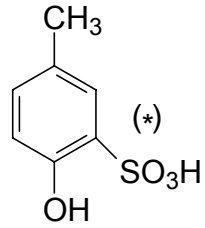
(*)

c) 

(*)

d) 

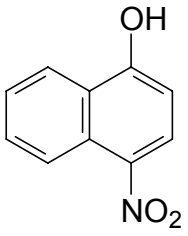
e) 

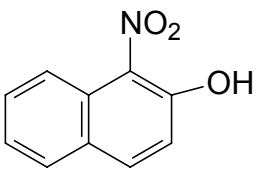
d) 

(*)

(*) Substituția la nucleul aromatic este dirijată de grupa hidroxil.

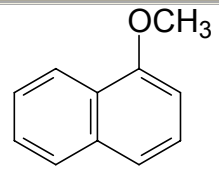
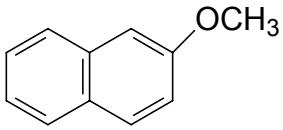
8.23 a) naftoxid de sodiu;

b) 

; 

Nitrarea se face în inelul mai reactiv şi anume cel care conține grupa hidroxil.

Substituția are loc în poziția α, poziție mai reactivă.

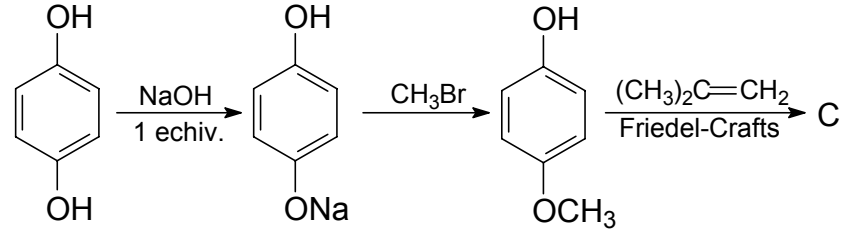
c)  ; 

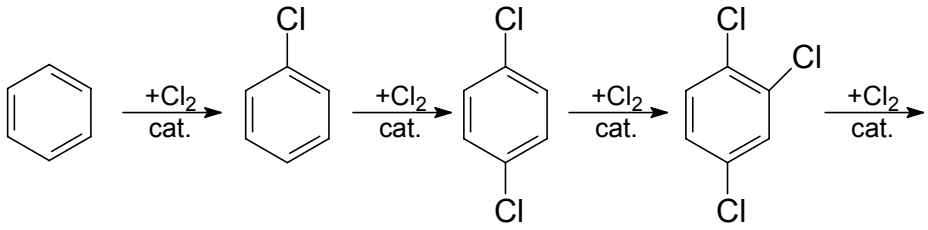
β–metoxinaftalina (parfum)

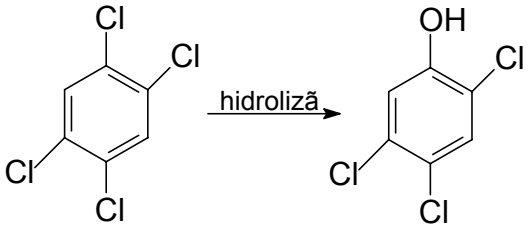
8.24 În reacțiile a şi c echilibrul este foarte deplasat spre dreapta deoarece rezultă din reacție un acid mai slab (apa şi respectiv acidul carbonic). Reacția b nu are loc (sau are echilibrul foarte deplasat spre stânga).

8.25 a) clorurarea completă a fenolului;

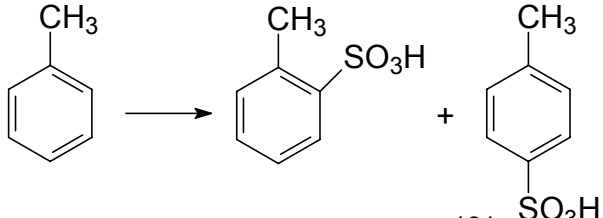
b) *p*–crezol, alchilare Friedel-Crafts cu izobutenă;

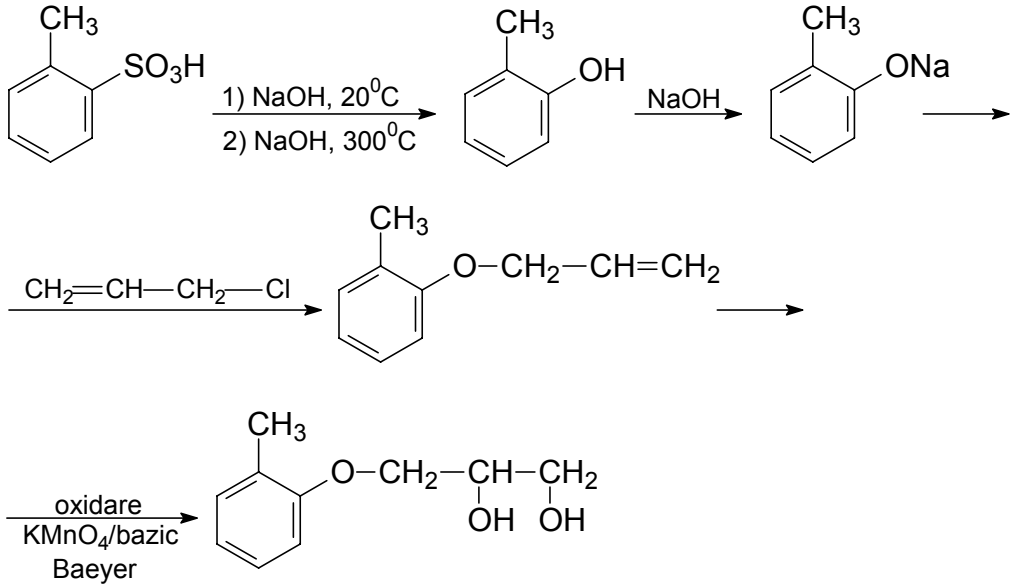
c) 

d) 



e) fenol, clorurare; grupă carboxil, funcție eterică.

8.26  ; separare izomeri



Capitolul 9

9.1 a) 4 izomeri; b) 6 izomeri; c) 7 izomeri.

9.2 c).

9.3

Raportul molar C_2H_5Br/NH_3	Produsul
1 : 2	amină primară
2 : 3	amină secundară
3 : 4	amină terțiară
4 : 4 (1:1)	sare cuaternară de amoniu

9.4 a) $CH_2{=}CH_2 + HCl \longrightarrow CH_3{-}CH_2{-}Cl \xrightarrow{+NH_3} CH_3{-}CH_2{-}NH_3]Cl \longrightarrow$

$\xrightarrow{+NH_3} CH_3{-}CH_2{-}NH_2 + NH_4Cl$

b) 1) + HCl; 2) + KCN; 3) + $2H_2$/Ni;

c) $CH_4 \xrightarrow{+Cl_2} CH_3Cl + HCl$

$CH_4 \xrightarrow{t^0C} CH{\equiv}CH \longrightarrow CH_2{=}CH_2 \longrightarrow CH_3{-}CH_2{-}Cl$

$CH_3{-}CH_2{-}Cl \xrightarrow{+NH_3} CH_3{-}CH_2{-}NH_2 \xrightarrow{+CH_3Cl} CH_3{-}CH_2{-}NH{-}CH_3$

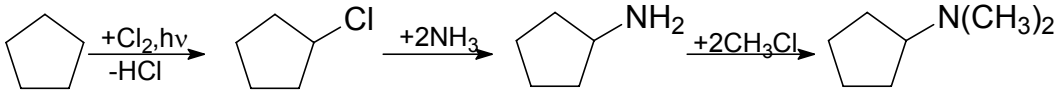
sau

$CH_3{-}Cl \xrightarrow{+NH_3} CH_3{-}NH_2 \xrightarrow{+CH_3CH_2Cl}$

d) $CH_3{-}\underset{\underset{O}{\|}}{C}{-}CH_3 \longrightarrow CH_3{-}\underset{\underset{OH}{|}}{CH}{-}CH_3 \longrightarrow CH_3{-}\underset{\underset{Cl}{|}}{CH}{-}CH_3 \longrightarrow$

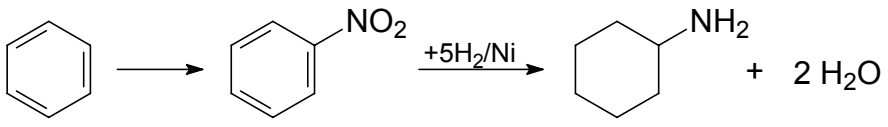
$\xrightarrow{+2NH_3} CH_3{-}\underset{\underset{NH_2}{|}}{CH}{-}CH_3 + NH_4Cl$

e) $CH_4 \longrightarrow CH_3Cl$ sau CH_3Br

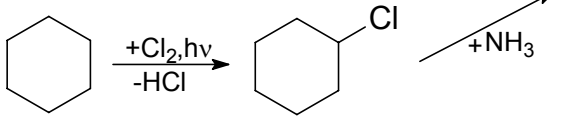


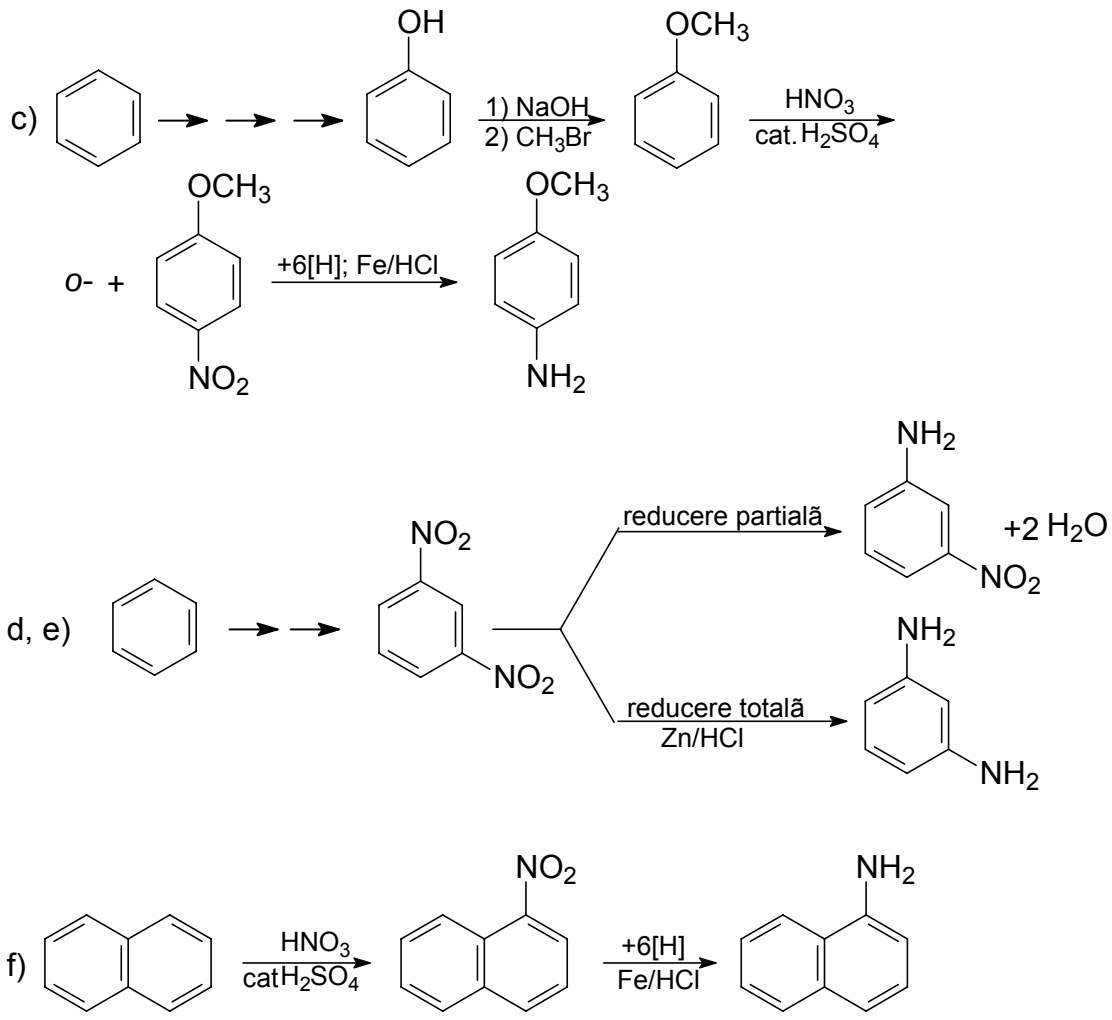
9.5 a) 1) Cl_2; 2) NH_3

b)



sau





9.6 a) acetonă

b) 2–butanonă

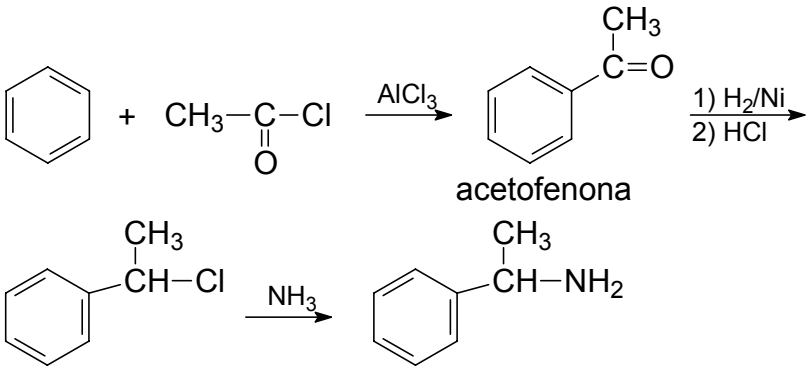
c) acetofenonă

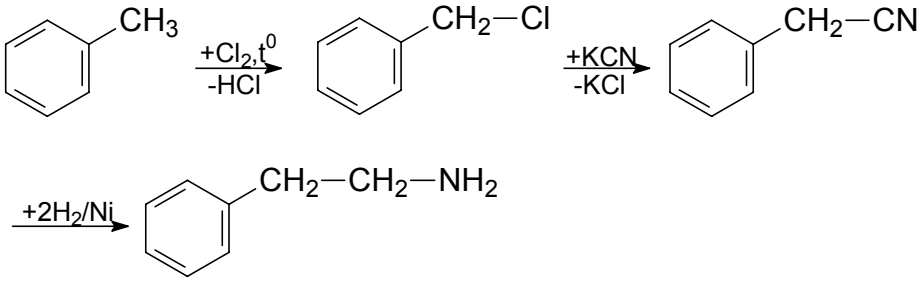
d) benzaldehidă

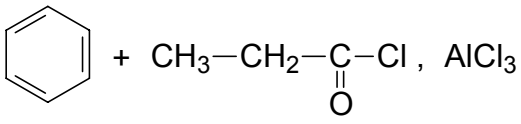
e) ciclopentanonă

f) nu se poate aplica metoda aceasta (amină primară cu grupa amino legată de carbon terțiar).

9.7

A: 

B: 

C: vezi A 

clorura de propionil

D: $C_6H_5-CH=CH-CH=O + 2\,H_2 \xrightarrow{Ni} C_6H_5-CH_2-CH_2-CH_2-OH$

$\xrightarrow[2)\ +NH_3]{1)\ +HCl} C_6H_5-CH_2-CH_2-CH_2-NH_2$

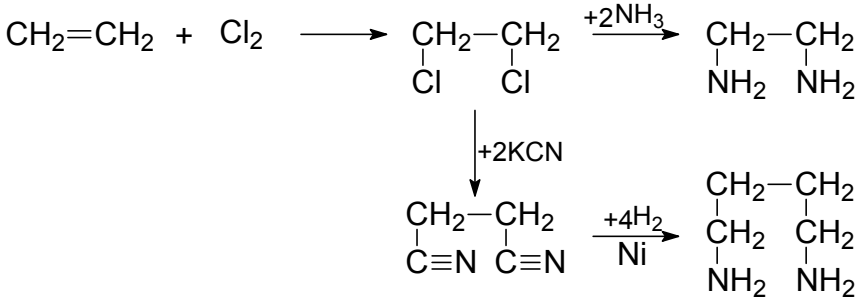
E: $C_6H_5-CH_2-CH=CH_2 + HCl \longrightarrow C_6H_5-CH_2-\underset{Cl}{CH}-CH_3$

$\xrightarrow{+NH_3} C_6H_5-CH_2-\underset{NH_2}{CH}-CH_3$

9.8 Dipropilamina şi diizopropilamina.

9.9 D: Difenilamina.

9.10 $CH_4 \longrightarrow C_2H_2 \longrightarrow CH_2{=}CH_2$



9,11 c). 9,12 e).

9.13 a) $C_2H_5{-}\overset{\oplus}{N}H_3Cl^{\ominus}$ clorhidrat de etilamoniu

b) $C_2H_5{-}NH{-}CO{-}C_6H_5$ N–etilbenzamidă (N–benzoiletilamină)

c) $C_2H_5{-}OH$

d) $C_2H_5{-}NH{-}CO{-}CH_3$ N–etilacetamidă (N–acetiletilamină)

e) $C_2H_5{-}\overset{\oplus}{N}H_3HSO_4^{\ominus}$ sulfat acid de etilamoniu

f) $C_2H_5{-}NH{-}CH_3$; $C_2H_5{-}N(CH_3)_2$; $C_2H_5{-}\overset{\oplus}{N}(CH_3)_2Br^{\ominus}$

9.14 a) $CH_3CH_2CH_2{-}NH{-}CO{-}CH_3$

$CH_3CH_2CH_2{-}NH{-}CO{-}C_6H_5$

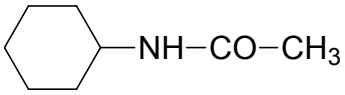
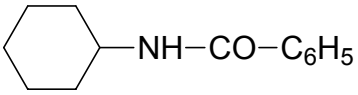
b) $(H_3C)_2N{-}CO{-}CH_3$; $(H_3C)_2N{-}CO{-}C_6H_5$

N,N-dimetilacetamidã N,N-dimetilbenzamidã

c) $CH_3{-}C_6H_4{-}NH{-}CO{-}CH_3$; $CH_3{-}C_6H_4{-}NH{-}CO{-}C_6H_5$

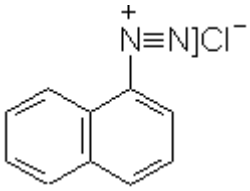
N-acetil-*p*-toluidinã N-benzoil-*p*-toluidinã

d) reacțiile nu au loc

e)  ; 

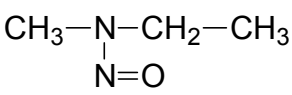
N-acetilciclohexilamina N-benzoilciclohexilamina

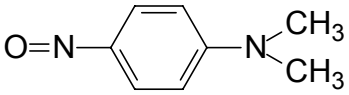
9.15 a) alcool izobutilic

b) sare de diazoniu: 

c) reacția nu are loc

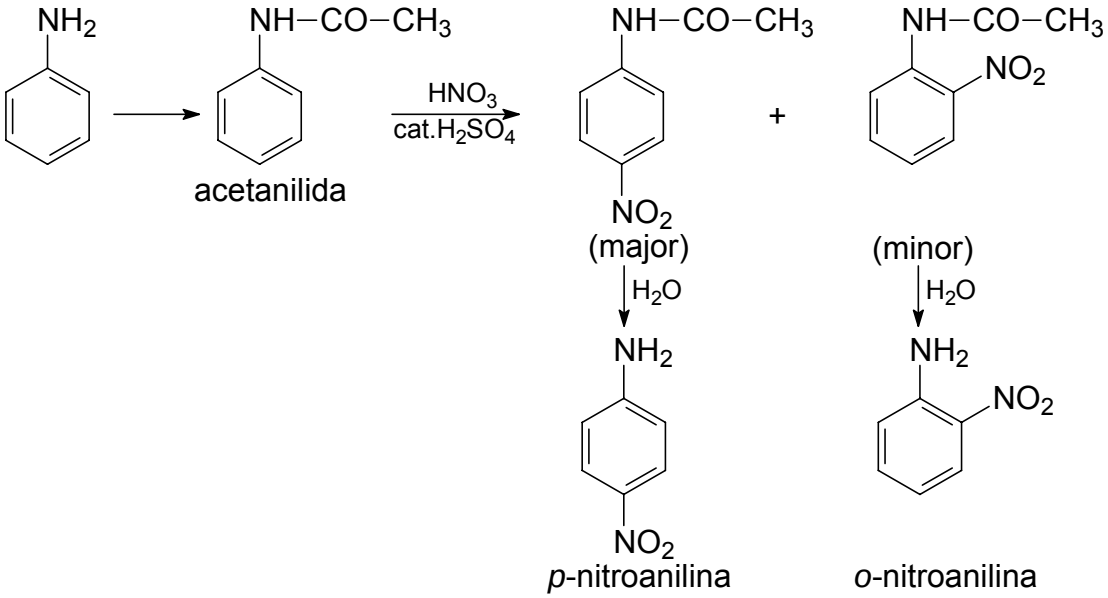
d) ciclopentanol

e)  N–nitrozo–N–metiletilamina

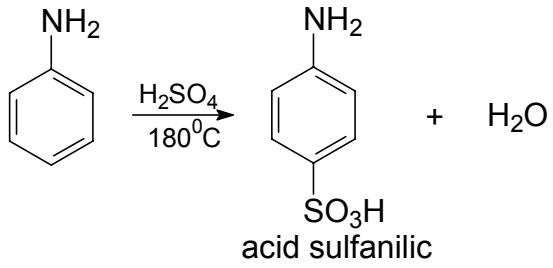
f)  *p*–nitozodimetilanilina

9.16 c).

9.17 a) nitrarea se face după protejarea grupei amino

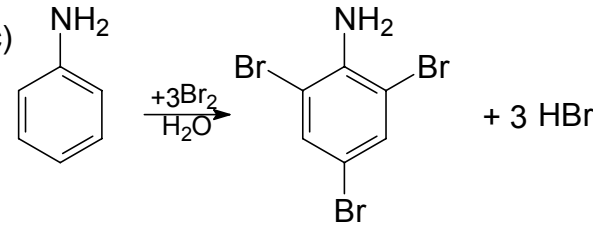


b) sulfonarea decurge practic exclusiv în poziția *para*:

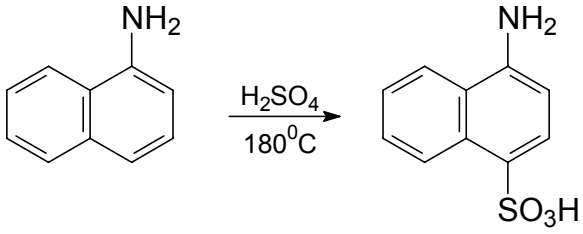


acid sulfanilic

c)



reacție spontană de recunoaştere a anilinei



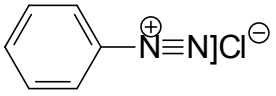
acid naftionic

reacționează inelul activat în poziția cea mai reactivă 4, care este o poziție α.

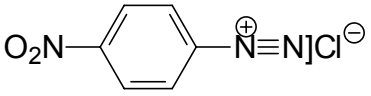
9.18 $NaNO_2 + HCl \longrightarrow HNO_2$

$$Ar-NH_2 + O=N-O-H + HCl \xrightarrow{0\text{-}5^0C} Ar-\overset{\oplus}{N}\equiv N]\overset{\ominus}{Cl} + 2\,H_2O$$

$$Ar-NH_2 + NaNO_2 + 2\,HCl \longrightarrow Ar-\overset{\oplus}{N}\equiv N]\overset{\ominus}{Cl} + 2\,H_2O$$

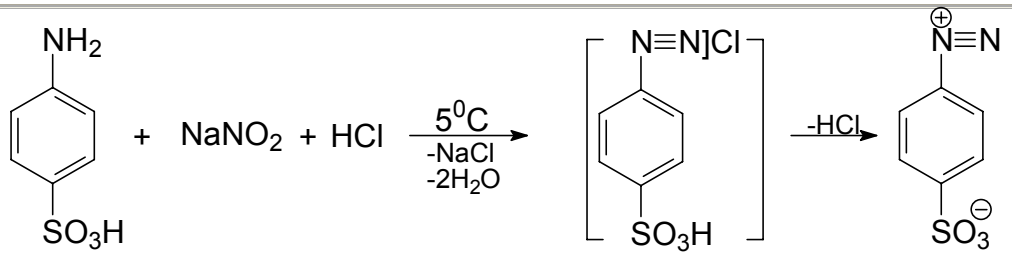


clorură de fenildiazoniu
clorură de benzendiazoniu

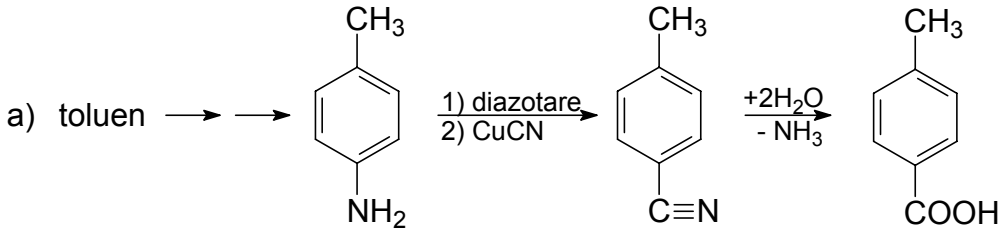


clorură de *p*-nitrofenildiazoniu
clorură de *p*-nitrobenzendiazoniu

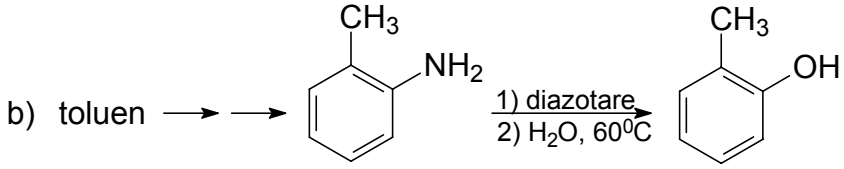
9.19



9.20

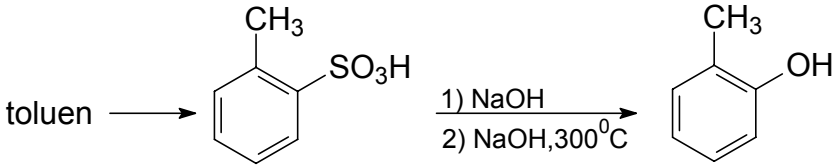


p-toluidina



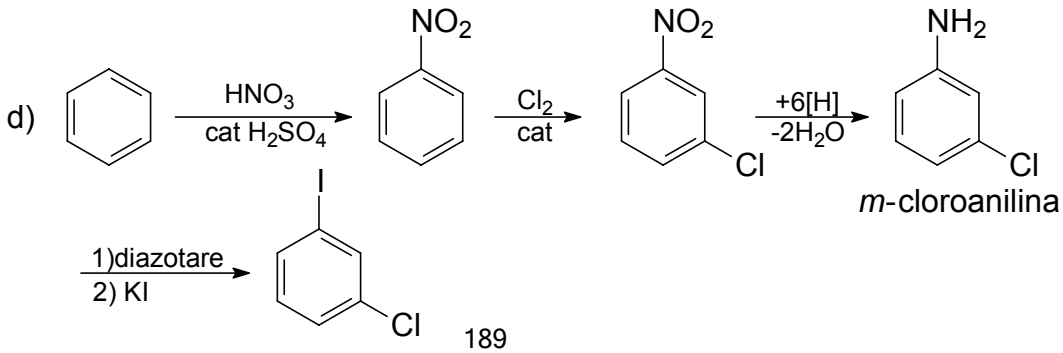
o-toluidina

varianta a 2-a:

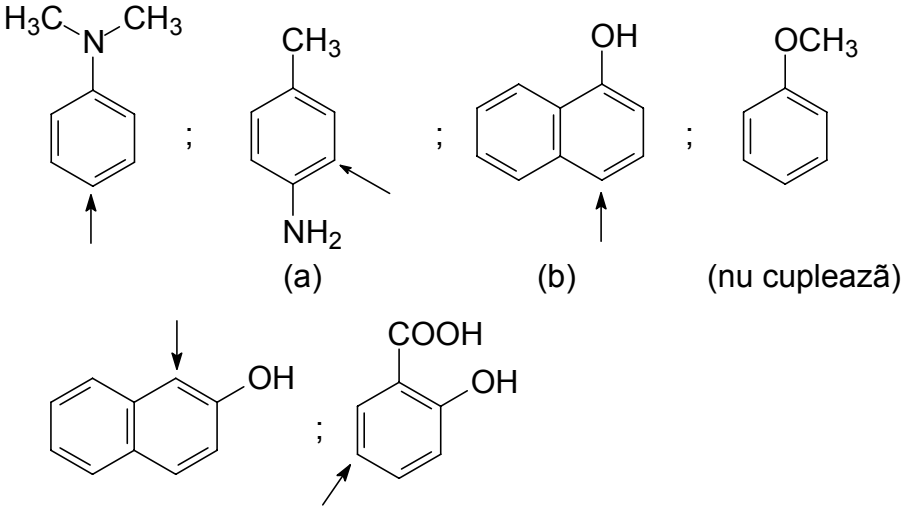


c) naftalinã ⟶ α-nitronaftalinã ⟶ α-naftilaminã

1) diazotare
2) KI
⟶ α-iodonaftalinã



m-cloroanilina

9.21 

(a) (b) (nu cuplează)

a) cuplare în *orto* față de grupa NH_2, poziția *para* fiind ocupată

b) cuplare în inelul activat (fenolic), în poziția reactivă α.

9.22 acid sulfanilic + N,N–dimetilanilina

(componenta care se diazotează) (componenta de cuplare)

9.23 a) *p*–cloroanilină + β–naftol

(diazotată)

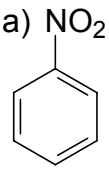
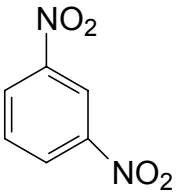
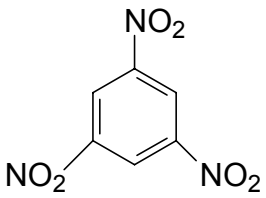
b) *p*–nitroanilină + fenol, apoi eterificare cu

(diazotată) CH_3Br în mediu bazic (NaOH)

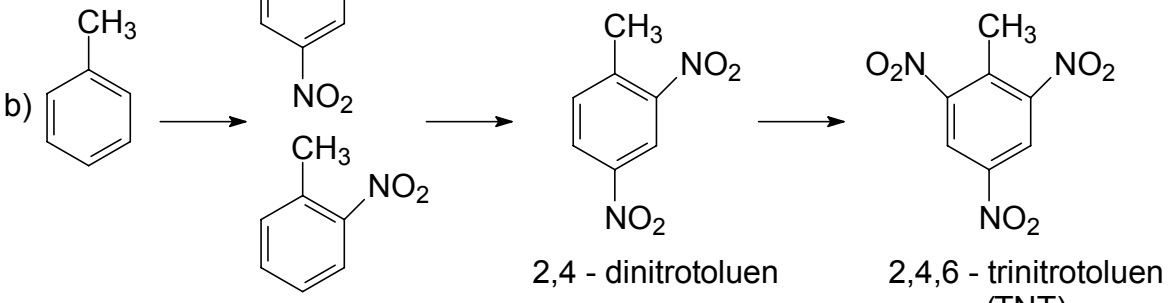
c) anilină diazotată şi cuplată cu ea însăşi; apoi diazotare şi cuplare cu N,N – dimetilanilină

p-cloroanilina: benzen $\longrightarrow$ nitrobenzen $\xrightarrow[\text{cat.}]{Cl_2}$ *m* - cloronitrobenzen apoi reducere

p–nitroanilina: vezi problema 9.17

9.24 a)  ;  ; 

1,3,5, - trinitrobenzen

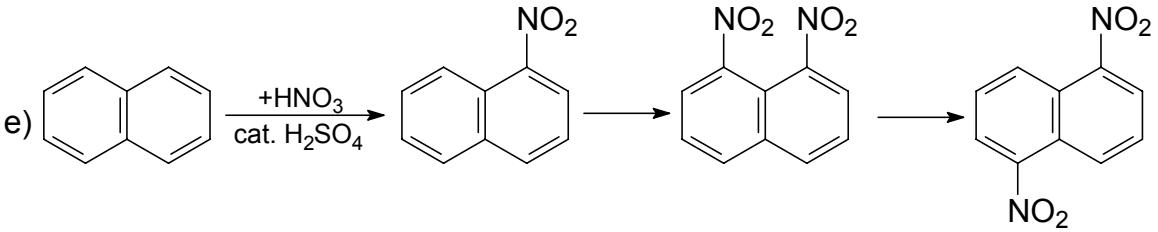
b) 

2,4 - dinitrotoluen

2,4,6 - trinitrotoluen (TNT)

c) *orto* + *para*

d) *meta*

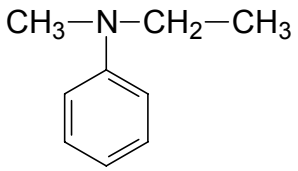
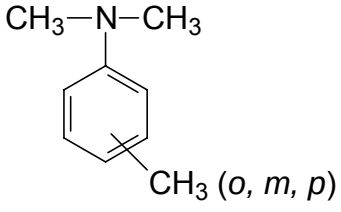
e) 

1,8 - dinitro

1,5 - dinitro

a doua reacție de nitrare are loc în inelul benzenic în poziția reactivă α; inelul care conține grupa nitro este dezactivat pentru reacția de substituție.

9.25 $C_9H_{13}N$; $C_9H_{14}N^{\oplus}Cl^{\ominus}$

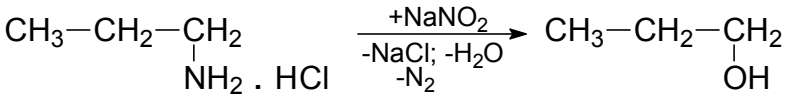
 și 

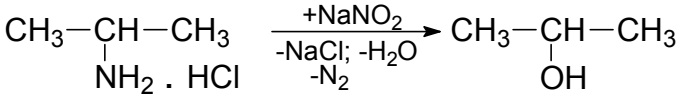
CH_3 (*o*, *m*, *p*)

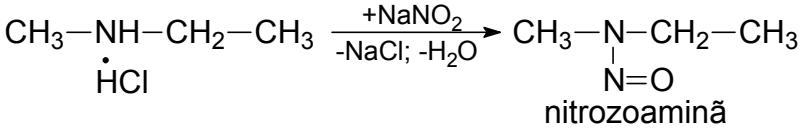
9.26 masa moleculară clorhidrat : 95,5 g/mol

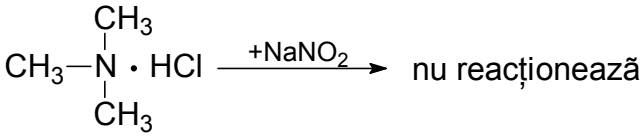
masa moleculară amină : 59 g/mol

formula moleculară amină : C_3H_9N

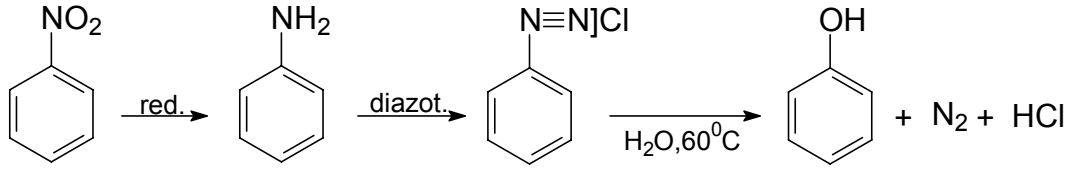








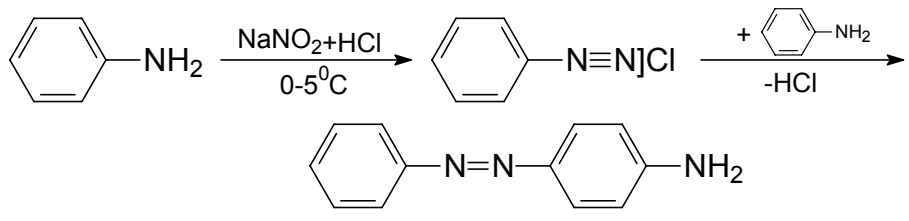
9.27



randamentul global: $\eta = \eta_1\eta_2\eta_3 = 0.8^3 = 0.5 \Rightarrow 50\%$

cantitatea de fenol: 0.5 moli (47g).

9.28

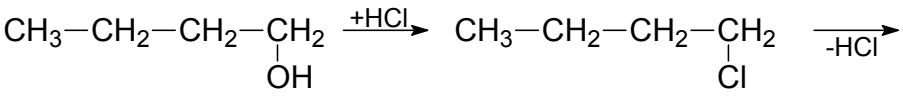


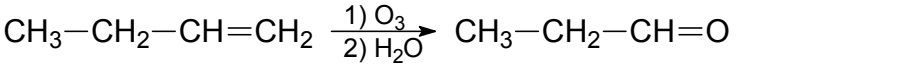
0,2 moli anilină dau teoretic 0,1 moli colorant

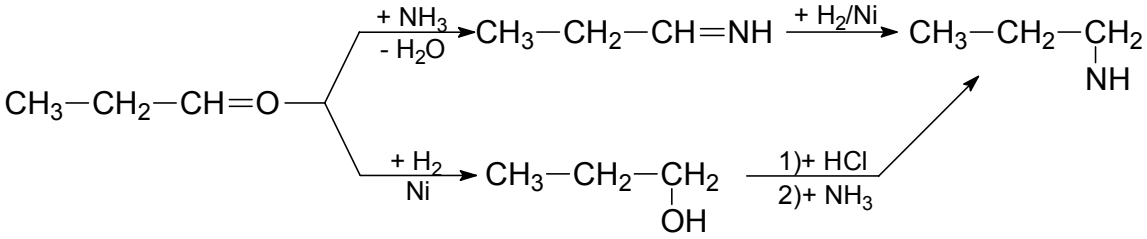
cantitatea obținută practic: $0,1 \times 0,8^2 = 0,064$ moli (12,6g)

9.29 a) + HCl, apoi NH_3

b) scurtare de catenă







c) lungire de catenă

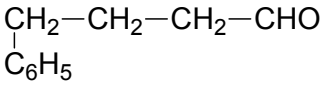
+ HCl, apoi + KCN şi la urmă + $2H_2$/Ni.

Capitolul 10

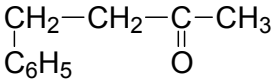
10.1 14 izomeri; 8 aldehide şi 6 cetone.

10.2 10 izomeri; 5 aldehide şi 5 cetone

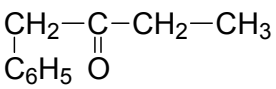
4 atomi de carbon asimetrici



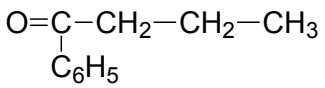
4 - fenilbutanal (a)



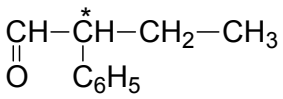
4 - fenil-2-butanonã (benzilacetonã)



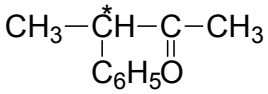
1 - fenil-2-butanonã (benzil-etil-cetonã)



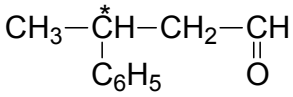
1 - fenil-1-butanonã (butirofenonã)



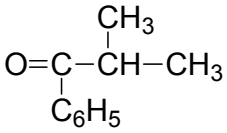
2 - fenilbutanal



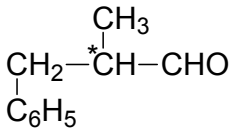
3 - fenil-2-butanonã



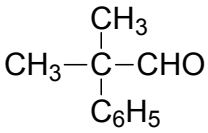
3 - fenilbutanal



2 - metil-1-fenilpropanonã
fenil-izopropil-cetonã
(izobutirofenonã)



3 - fenil-2-metilpropanal
3-fenilizobutanal



2 - fenil-1-metilpropanal
2-fenilizobutanal

(a) poziția substituenților se poate indica şi prin litere greceşti γ- fenilbutanal.

10.3 a) $CH_3-CO-CH_3$

b) C_6H_5-CHO

c) $(CH_3)_2-CHO$

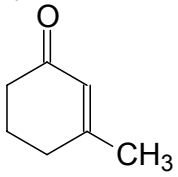
d) $C_6H_5-CO-CH_3$

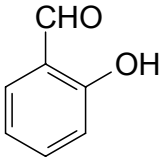
e) $CH_2=CH-CHO$

f) $C_6H_5-CH_2-CHO$

g) Cl_3C-CHO

h) $CH_3-CH=CH-CHO$
(aldehidã crotonicã)

i) 

j) 

10.4 a) metan $\longrightarrow$ gaz de sintezã $\longrightarrow$ metanol $\xrightarrow[\text{cat. Cu}]{-H_2}$ $CH_2=O$

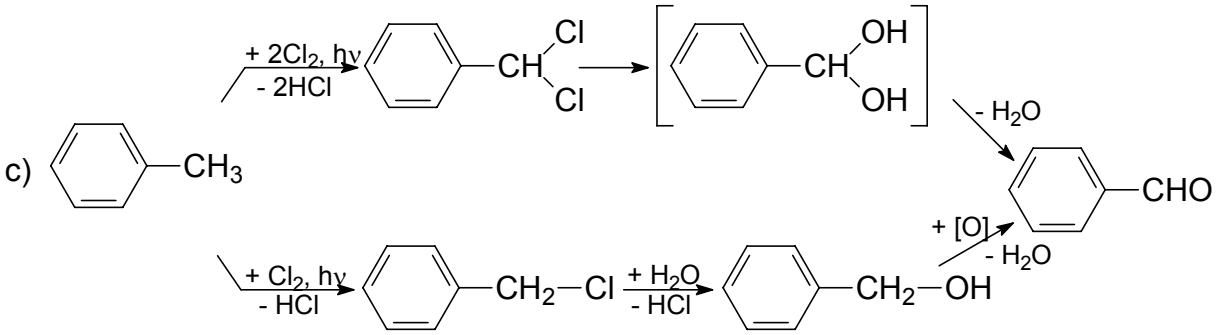
metan $\xrightarrow[\text{cat. oxizi de N}]{\text{aer}}$ CH_2O

metan $\xrightarrow[-2HCl]{+2Cl_2}$ CH_2Cl_2, apoi hidrolizã

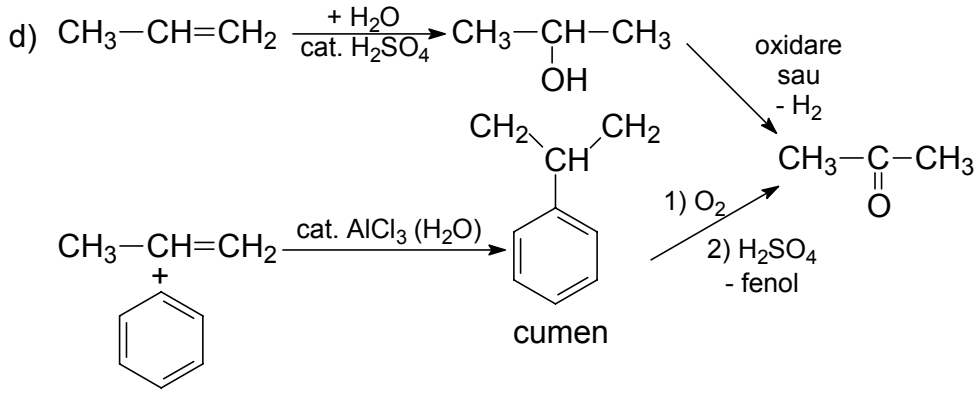
b) metan $\longrightarrow$ acetilenă $\xrightarrow{\text{Kucerov}}$ CH_3-CHO

etenă $\longrightarrow$ alcool etilic $\xrightarrow[-H_2/Cu]{\text{oxidare}}$ CH_3CHO

c)

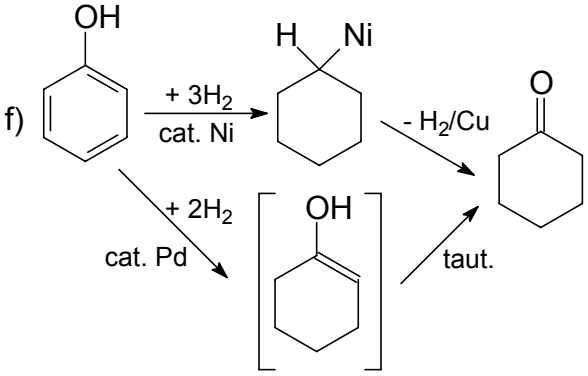


d)



e) 1 butenă sau 2 butenă $\xrightarrow{+ H_2O}$ 2 - butanol $\xrightarrow[\text{sau - } H_2/Cu]{\text{oxidare}}$ 2 - butanonă

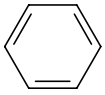
f)



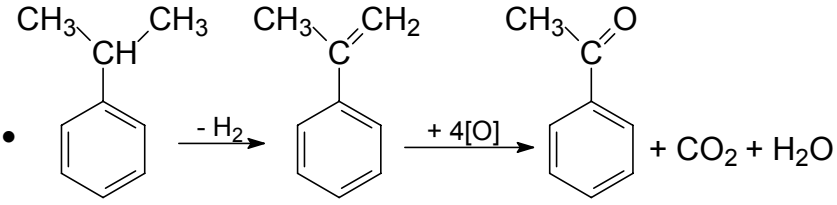
10.5 a) • $C_6H_5-CH_2-CH_3 \xrightarrow{-H_2} C_6H_5-CH=CH_2 \xrightarrow[2)\ -2HBr]{1)\ +Br_2} C_6H_5-C\equiv CH$

$\xrightarrow[\text{Kucerov}]{+H_2O} C_6H_5-CO-CH_3$

• $C_6H_5-\underset{\underset{OH}{|}}{CH}-CH_3 \xrightarrow[-H_2O]{+[O]} C_6H_5-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-CH_3$

•  $+\ CH_3-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-Cl \xrightarrow{cat.\ AlCl_3} C_6H_5-CO-CH_3$

• $CH_3-\underset{\underset{OH}{|}}{\overset{\overset{C_6H_5}{|}}{C}}-CH_2-CH_3 \xrightarrow{-H_2O} CH_3-\overset{\overset{C_6H_5}{|}}{C}=CH-CH_3 \xrightarrow{oxidare} \begin{matrix} C_6H_5-\underset{\underset{CH_3}{|}}{C}=O \\ + \\ HOOC-CH_3 \end{matrix}$

• 

b) • $CH_3-CH_2-CH_2-OH \xrightarrow{oxidare\ blândă} CH_3-CH_2-CH=O$

• $CH_3-CH_2-CH_2-\underset{\underset{OH}{|}}{CH}-CH_3 \xrightarrow{-H_2O} CH_3-CH_2-CH=CH-CH_3$

$\xrightarrow[2)\ H_2O]{1)\ O_3} CH_3-CH_2-CHO\ +\ CH_3-CHO$

• $CH_3-CH_2-OH \xrightarrow[2)\ KCN]{1)\ +HCl} CH_3-CH_2-C\equiv N \xrightarrow{+2H_2} CH_3-CH_2-CH_2-NH_2$

$\xrightarrow[-N_2\uparrow;\ -H_2O]{+HNO_2} CH_3-CH_2-CH_2-OH \xrightarrow{oxidare\ blândă} CH_3-CH_2-CHO$

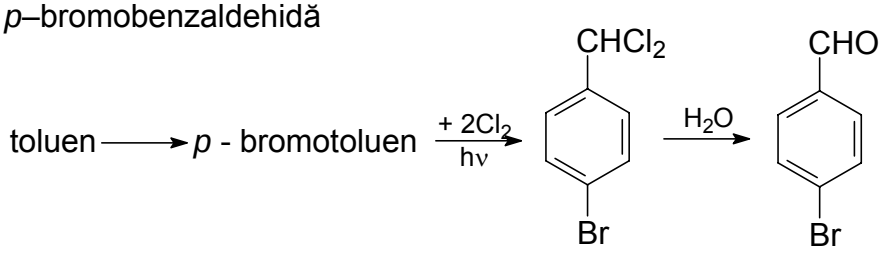
• $CH_3-\underset{\underset{CH_3}{|}}{CH}-\underset{\underset{OH}{|}}{CH}-CH_2-CH_3 \xrightarrow{-H_2O} CH_3-\underset{\underset{CH_3}{|}}{C}=CH-CH_2-CH_3$

$\xrightarrow[2)\ H_2O]{1)\ O_3} (CH_3)_2C=O + O=CH-CH_2-CH_3$

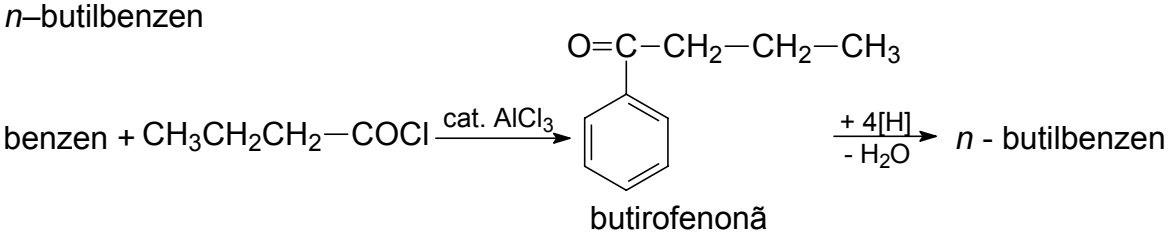
10.6 c

10.7 d

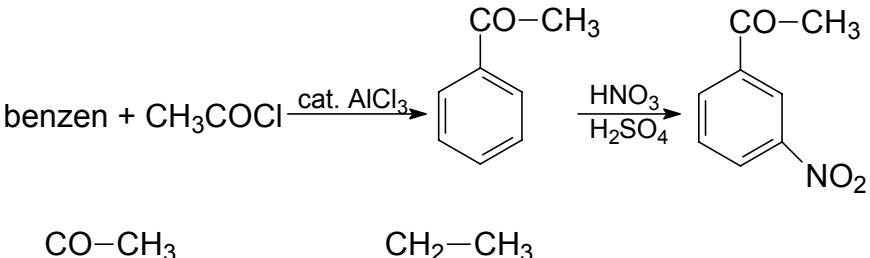
10.8 A: *p*–bromobenzaldehidă

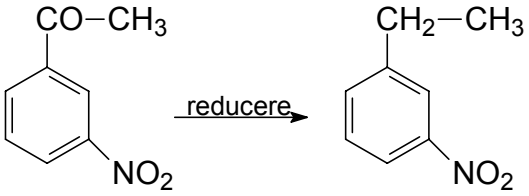


B: *n*–butilbenzen

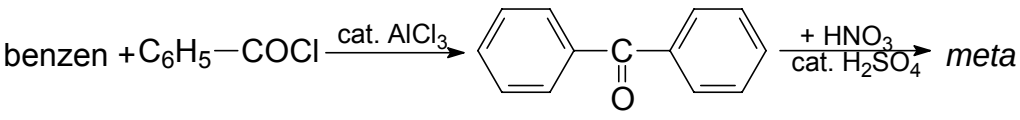


C: *m*–nitroetilbenzen

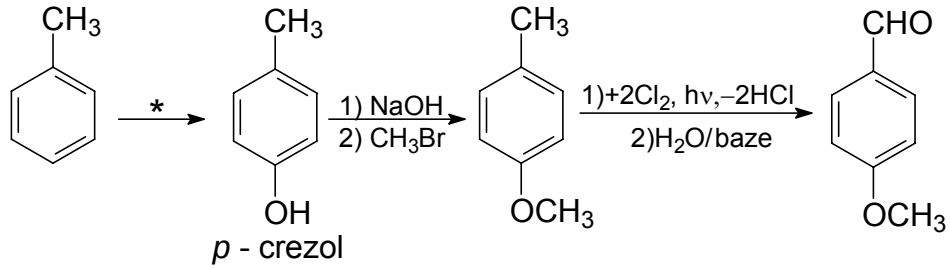




D: *m*–nitrobenzofenona



10.9 a)

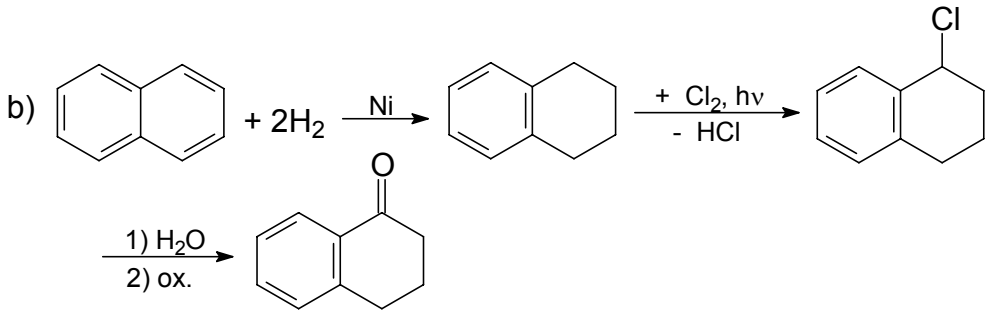


p - crezol

* transformarea toluenului în *p*–crezol se poate face în următoarele moduri:

1. sulfonare, neutralizare şi topitură alcalină;
2. nitrare, reducere, diazotare şi hidroliză.

b)



10.10 a) *n*–propanol

b) acid propionic

c) $CH_3–CH_2–CH(OH)CN$

d) propan

e) 2–metil–2–pentenal

f) oximă

g) acid 2–hidroxibutiric

h) 2–metil–1–pentanol

i) 1–fenil–1–propanol

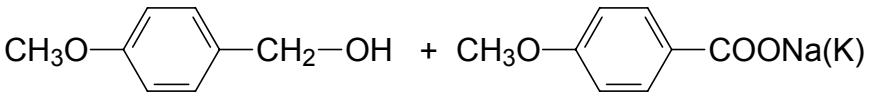
j) acid propionic + $Cu_2O\downarrow$

k) $CH_3–CH_2–C\equiv N$

l) $CH_3-\underset{\underset{CH_2}{\|}}{C}-CHO$

10.11 a) acid *p*–metoxibenzoic (acid anisic)

b) oxido–reducere:



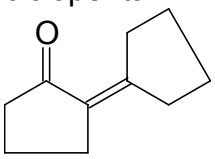
10.12 a) ciclopentanol

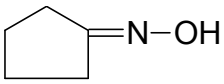
g) acid 1–hidroxiciclopentancarboxilic

b, j şi k) reacțiile nu au loc

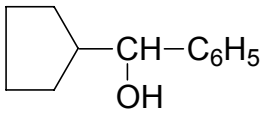
c) cianhidrină

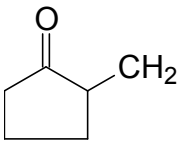
d) ciclopentan

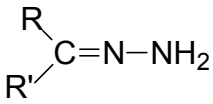
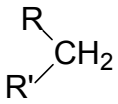
e) 

f) 

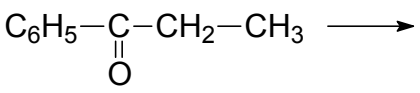
h) 2–ciclopentilciclopentanol

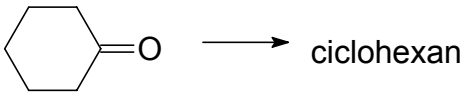
i) 

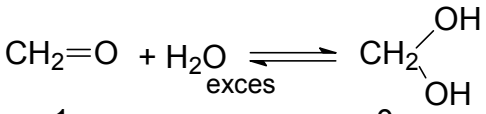
l) 

10.13 A:  B: 

reducerea grupei carbonil la grupă metilen





10.14 a) 

initial:	1	0
final:	1 - x	x

$$K_1 = \frac{[\text{diol.geminal}]}{[\text{comp.carbonilic}]} = \frac{x}{1-x} = 2000$$

x = 0,9995 $\Rightarrow$ 99,95% diol la echilibru

b) $K_2 = \frac{x}{1-x} = 0,7$

x = 0,4117 $\Rightarrow$ 41,17% diol la echilibru

c) $K_2 = \frac{x}{1-x} = 2 \cdot 10^{-3}$

x = 0,002 $\Rightarrow$ 0,2% diol la echilibru

Formaldehida formează un diol stabil; la aldehidele alifatice compoziția de echilibru tinde spre 50%. În cazul cetonelor diolii geminali sunt nestabili, se găsesc "în urme" la echilibru.

10.15 a) $(CH_3)_2C{=}CH{-}\underset{\underset{O}{\|}}{C}{-}CH_3$

b) $CH_2{=}CH{-}CH{=}O$ (acroleina)

c) $C_6H_5{-}CH{=}\underset{\underset{CH_3}{|}}{C}{-}CH{=}O$

d) $C_6H_5{-}CO{-}CH{=}CH_2$ (fenil-vinil-cetona)

e) 2 posibilități: $CH_3{-}CO{-}\overset{\downarrow}{C}H_2{-}CH_3$ (componentă metilenică)

$CH_3{-}\underset{\underset{CH{-}\underset{\underset{O}{\|}}{C}{-}CH_2{-}CH_3}{\|}}{C}{-}CH_2{-}CH_3$; $CH_3{-}\underset{\underset{CH_3{-}\underset{\underset{O}{\|}}{C}{-}CH_3}{\|}}{C}{-}CH_2{-}CH_3$

f) reacția nu se produce

g) $C_6H_5{-}CO{-}CH{=}CH{-}C_6H_5$

10.16 A: $HO{-}CH_2{-}CH_2{-}CH = O$

B: $(HO{-}CH_2)CH{-}CH = O$

C: $(HO{-}CH_2)_3C{-}CH = O$

D: $(HO{-}CH_2)_4C$

E: tetranitrat; explozibil similar cu "nitroglicerina"

10.17 condensare crotonică:

a) benzaldehidă + acetaldehidă

b) $(CH_3)_2CH–CH = O + CH_2 = O$, apoi H_2/Ni

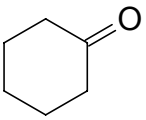
c) condensare crotonică: benzaldehidă (2 moli) + acetonă

10.18 a) $C_6H_5—MgBr + CH_3—CH_2—CHO$; $C_2H_5—MgBr + C_6H_5—CHO$

b) $C_6H_5—CH_2MgBr + CH_3—CHO$; $CH_3—MgBr + C_6H_5—CH_2—CHO$

c) $C_6H_5—MgBr + (CH_3)_2C=O$; $CH_3MgBr + C_6H_5—CO—CH_3$

d) $C_6H_5—MgBr + C_6H_5—CO—C_6H_5$

e) $CH_3MgCl +$ 

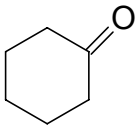
f) $(CH_3)_3C—MgCl + CH_3—CHO$

g) $—MgCl + CH_2=O$

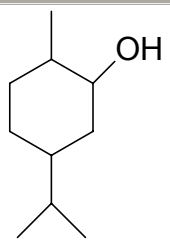
10.19 $—CH_2—C(=O)— \rightleftharpoons —CH=C(OH)—$

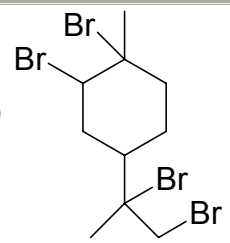
initial:	1	0
echilibru:	1 - x	x

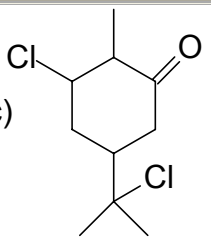
$$K = \frac{x}{1-x} \approx x$$

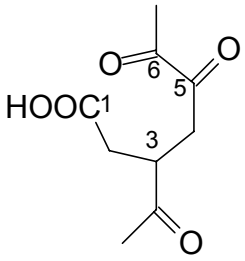
	x	% mol (x·100)
pentru: CH_3CHO	$5,9 \cdot 10^{-7}$	~ 0,00006
$(CH_3)_2CH–CHO$	$1,3 \cdot 10^{-4}$	~ 0,01
$(CH_3)_2CO$	$4,7 \cdot 10^{-9}$	~0,0000005
	$4,1 \cdot 10^{-7}$	~0,00004

- acetaldehidă din 10 milioane de molecule 6 sunt enol
- izobutiraldehidă din 10 mii de molecule una este enol
- acetonă din 1 miliard de molecule 5 sunt enol
- ciclohexanonă din 10 milioane de molecule 4 sunt enol.

10.20 a) 

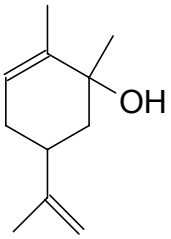
b) 

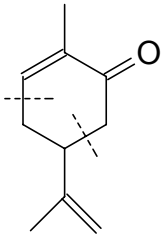
c) 

d) 

$+ \quad CO_2 \quad + \quad H_2O$

acid - 3 - acetil - 5,6 - dicetoheptanoic

e) 



unităti izoprenice

10.21 $CH_2{=}CH{-}CH_2{-}CHO$

$CH_3{-}CH{=}CH{-}CHO$ (condensare $2CH_3CHO$)

$CH_2{-}\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle |}{C}}{-}CHO$ (condensare $CH_2O + CH_3CH_2CHO$)

$CH_2{=}CH{-}\underset{\displaystyle O}{\overset{\displaystyle ||}{C}}{-}CH_3$ (condensare $CH_2O + CH_3COCH_3$)

10.22 aldehidă propionică $\longrightarrow$ acetonă: $+ H_2/Ni$; $- H_2O$; $+ H_2O$; $- H_2/Cu$

acetonă $\longrightarrow$ aldehidă propionică: $+ H_2/Ni$; $- H_2O$; $Cl_2/500^0$ C; hidroliză;
$+ H_2/Ni$;$- H_2/Cu$

10.23 $CH_4 \rightarrow \begin{cases} CH_2{=}O \\ C_2H_2 \rightarrow CH_3{-}CHO \end{cases} \rightarrow CH_2(OH){-}CH_2{-}\underset{\displaystyle O}{\overset{\displaystyle ||}{C}}{-}H \xrightarrow{-H_2/Ni} CH_2(OH){-}CH_2{-}CH_2(OH)$

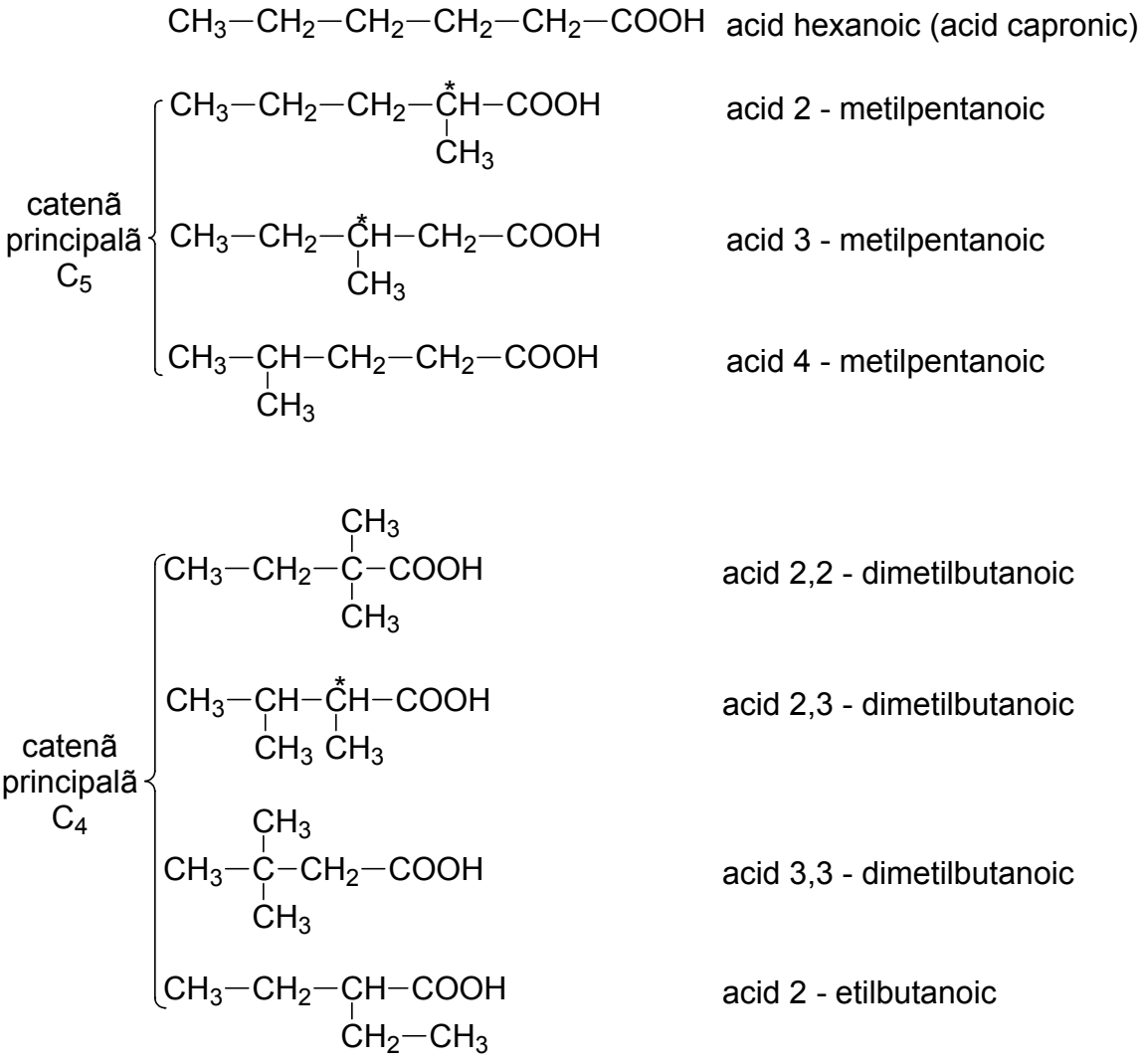
10.24 A: aldehidă propionică; E: acid propionic; F: acid cetopropionic (acid piruvic)

10.25 60%: 40%

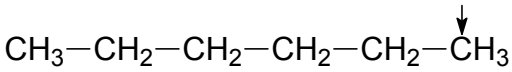
10.26 C_2 şiC_3.

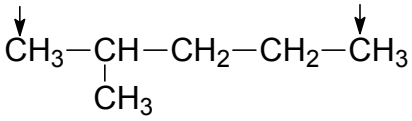
Capitolul 11

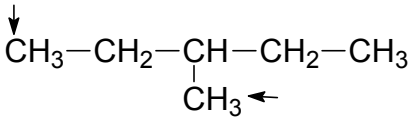
11.1

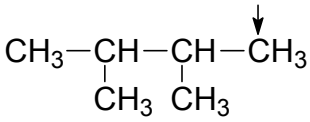


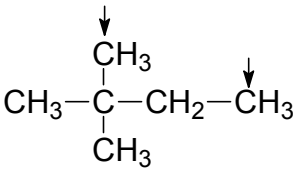
Rezolvarea 2-a: pentru scheletele izomere de alcani cu 6 atomi de carbon grupa carboxil se poate găsi numai la capătul catenei. (8 izomeri)

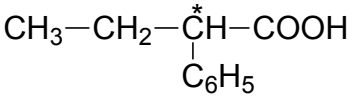




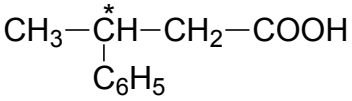




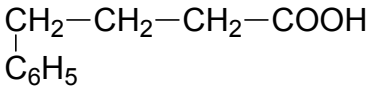


11.2 

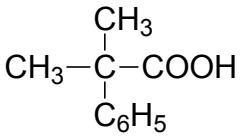
acid 2 - fenilbutanoic
(α)



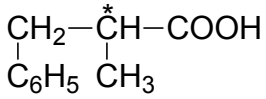
acid 3 - fenilbutanoic
(β)



acid 4 - fenilbutanoic
(γ)



acid 2 - metil - 2 - fenilpropanoic
acid 2 - fenilizobutanoic

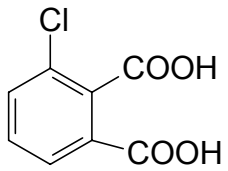


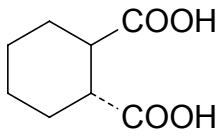
acid - 2 - metil - 3 - fenilpropanoic
acid 3 - fenilizobutanoic

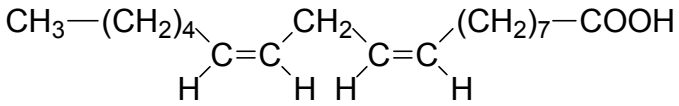
11.3

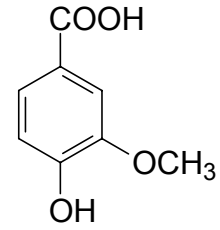
a) $HOOC-(CH_2)_5-COOH$

c) $CH_3-CH=CH-COOH$

b) 

d) 

e) 

f) 

h) $C_6H_5-\underset{\displaystyle CH_2-OH}{\underset{|}{CH}}-COOH$

g) $(C_6H_5)_3C-COOH$

i) $CH_3-C\equiv C-CH=CH-COOH$

j) $CH_2=CH-COOH$

11.4 a) oxidare $KMnO_4/H_2SO_4$

b) KCN, apoi hidroliză

c, e) oxidare $K_2Cr_2O_7/H_2SO_4$

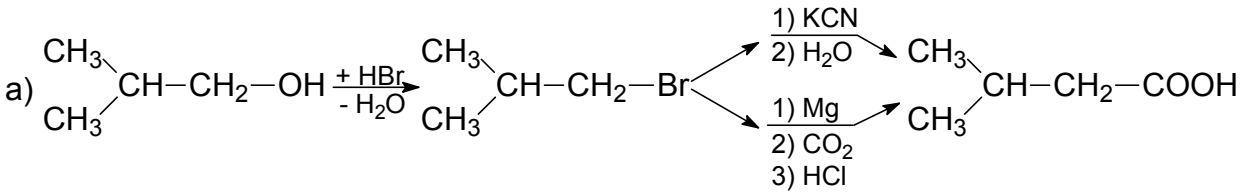
d) hidroliză, oxidare.

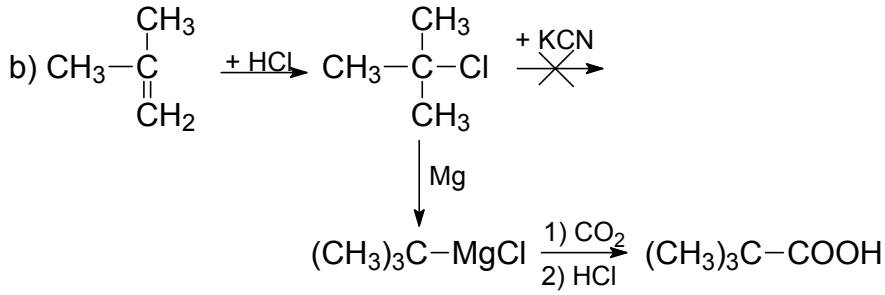
11.5 a) benzen $\longrightarrow$ toluen $\xrightarrow{\text{ox.}}$ acid benzoic $\xrightarrow[\text{cat.}]{Cl_2}$ acid *m*-clorobenzoic

b) benzen $\longrightarrow$ toluen $\xrightarrow[\text{cat.}]{+\ Br_2}$ *o* + *p* - bromotoluen $\xrightarrow{\text{oxid.}}$ acid *p*-bromobenzoic

c) benzen $\longrightarrow$ toluen $\xrightarrow[h\nu]{+\ Cl_2}$ clorură de benzil $\xrightarrow[2)\ H_2O]{1)\ KCN}$ acid fenilacetic

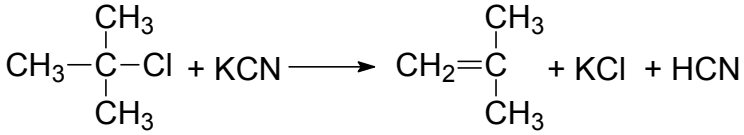
11.6





Observație importantă:

Derivații halogenați terțiari nu dau reacție de substituție cu cianura alcalină (nici alte reacții nu au loc la acest tip de derivați halogenați). Datorită bazicității cianurii de sodiu (potasiu) are loc reacția de eliminare:



11.7 a) + HCl, + KCN şi la urmă hidroliză;

b)aceeaşi succesiune ca la punctul a);

c) + $Cl_2/500^0$ C, + KCN şi etapa a 3-a hidroliză;

d) – H_2O, + Cl_2, + 2KCN şi hidroliză totală.

11.8 a) 1. industrial: oxidare cu aer/V_2O_5
laborator: oxidare cu $KMnO_4$

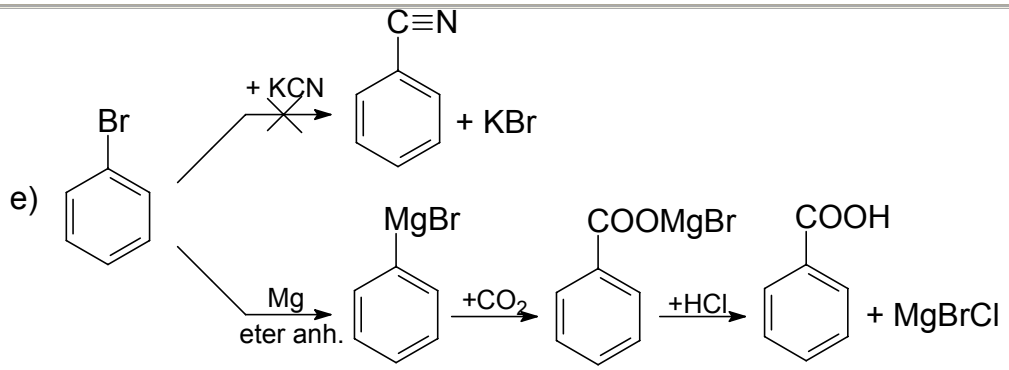
2. + $3Cl_2/h\nu$, apoi hidroliză

b) oxidare $K_2Cr_2O_7/H_2SO_4$

c) + H_2/Ni, - H_2O, oxidare

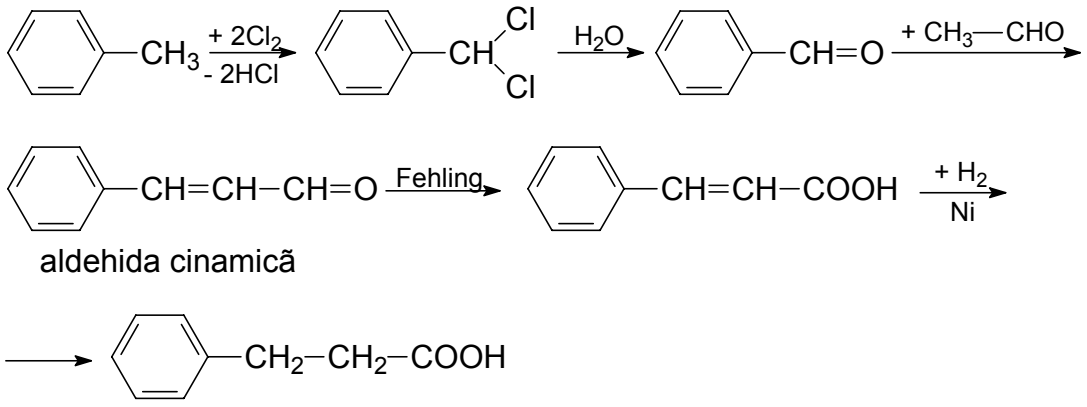
d) reducere, diazotare, CuCN, hidroliză

e)



La derivații halogenați aromatici halogenul foarte nereactiv nu se poate înlocui (substitui) decât în condiții foarte energice.

11.9



11.10 a) $CO + NaOH \xrightarrow{t^0,\ pres.} HCOONa \xrightarrow{H_2SO_4} HCOOH$

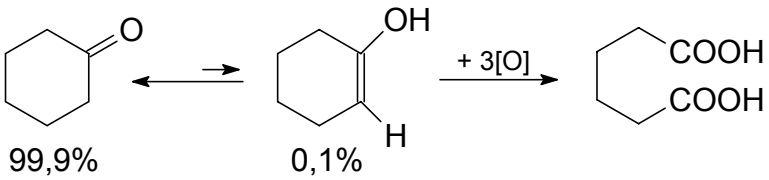
b) • $CH_3-CH=O + O_2 \xrightarrow{aer} \underset{\text{acid peracetic}}{CH_3-CO_3H} \xrightarrow{+\ CH_3CHO} 2\ CH_3-COOH$

• carbonilarea metanolului:

$$CH_3-OH + CO \xrightarrow[\text{cat. Rh(II)}]{t^0,\ pres.} CH_3COOH$$

c) oxidarea toluenului cu aer/cat. V_2O_5

d) oxidarea ciclohexanonei cu acid azotic:



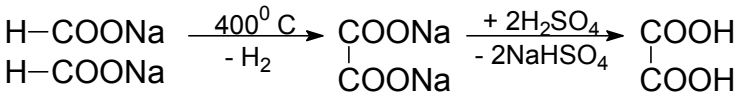
De fapt se oxidează "urmele" de enol cu care este tautomera ciclohexanona.

e) oxidarea cu aer/cat. V_2O_5 a *o*-xilenului / naftalinei

f) oxidarea cu aer/cat. V_2O_5 a *p*–xilenului

g) oxidarea cu aer/cat. V_2O_5 a benzenului

i) dehidrogenarea termică intermoleculară a formiatului de sodiu:



oxalat de sodiu

11.11

	HA + H_2O	⇌	$H_3O^{\oplus}$	+	$A^{\ominus}$
initial:	c exces		0		0
echilibru:	c-x		x		x

$$K_a = \frac{[H_3O^{\oplus}][A^{\ominus}]}{[HA]} = \frac{x^2}{c-x} \approx \frac{x^2}{c}$$

$$x = \sqrt{K_a \cdot c}$$

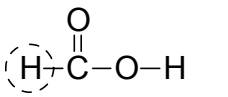
pentru acid formic: $x = \sqrt{17,6 \cdot 10^{-5} \cdot 10^{-3}} = 10^{-4} \cdot \sqrt{17,6} = 4,19 \cdot 10^{-4}$

pH = - log x = 4 – log 4,19 = 4 – 0,62 = 3,38

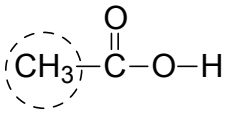
pentru acid acetic: $x = \sqrt{1,8 \cdot 10^{-5} \cdot 10^{-3}} = 10^{-4} \cdot \sqrt{1,8} = 1,34 \cdot 10^{-4}$

pH = - log x = 4 – log 1,34 = 4 – 0,13 = 3,87

Acizii carboxilici sunt acizi slabi $K_a \sim 10^{-5}$; acidul formic este de circa 10 ori mai tare ca acidul acetic (grupa CH_3 scade aciditatea).



$Ka \cdot 10^{-5}$: 17,6



1,8

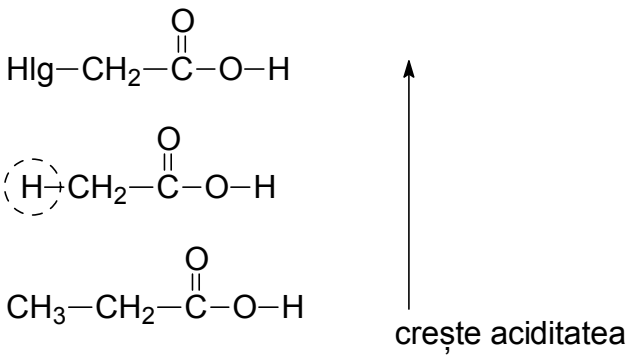
11.12 $pK_a = -\log K_a ; K_a = \frac{1}{10^{pK_a}}$

$K_{a1} = \frac{1}{10^{2,59}} = 2,6 \cdot 10^{-3}$ $\quad$ $K_{a4} = \frac{1}{10^{4,31}} = 4,9 \cdot 10^{-5}$

$K_{a2} = \frac{1}{10^{2,85}} = 1,4 \cdot 10^{-3}$ $\quad$ $K_{a5} = \frac{1}{10^{4,88}} = 1,34 \cdot 10^{-5}$

$K_{a3} = \frac{1}{10^{2,89}} = 1,3 \cdot 10^{-3}$ $\quad$ $K_{a6} = \frac{1}{10^{4,75}} = 1,8 \cdot 10^{-5}$

Față de acidul acetic acizii substituiți la C_2 cu halogen sunt acizi mai tari. Acidul fluoroacetic este de circa 150 de ori mai tare ca acidul acetic. De asemeni grupa fenil măreşte aciditatea de circa 3 ori. Acidul propionic este ceva mai slab ca acidul acetic ceea ce înseamnă că grupa metil suplimentară micşorează aciditatea.



Generalizare:

- grupele care au în structură elemente electronegative măresc aciditatea grupei carboxil:

- grupa metil (alchil) micşorează aciditatea grupei carboxil.

11.13 $H_2CO_3 + H_2O \rightleftharpoons HCO_3^{\ominus} + H_3O$ $\qquad pK_{a1} = 6,37$

$$K_{a1} = \frac{1}{10^{6,37}} = 4,3 \cdot 10^{-7}$$

Acidul carbonic este un acid mai slab ca acizii carboxilici ($K_a \sim 10^{-5}$) deci este deplasat de către aceştia din sărurile lui.

11.14 $K_a = \frac{1}{10^{0,23}} = 0,59;$ $\qquad [H_3O^{\oplus}] = \sqrt{K_a \cdot c} = \sqrt{0,59 \cdot 10^{-4}}$

$$[H_3O^{\oplus}] = 0,77 \cdot 10^{-2} \Rightarrow pH = 2,11$$

11.15 Considerând formula generală $R–CH_2–COOH$: la acidul acetic R = H; pentru acidul malonic R = COOH, pentru ceilalți acizi $R = –(CH_2)_n–COOH$.

Prima treaptă de aciditate este mai mare la toți comparativ cu acidul acetic datorită celei de a doua grupe carboxil (care conține elemente electronegative (atomi de oxigen)) şi care măreşte aciditatea. Se mai observă că efectul scade odată cu creşterea distanței.

Treapta a doua de aciditate este mai mică ca cea de la acidul acetic, disocierea hidrogenului fiind împiedicată de prezența grupei negative carboxilat (atracție electrostatică între grupa carboxilat şi proton).

$$^{\ominus}OOC – (CH_2)–COOH$$

Se observă de asemenea că această atracție scade o dată cu creşterea distanței (K_2 creşte).

11.16 a), c); h) neutralizare; b) nu reacționează

d)$(CH_3)_2CH - CH_2 - COONH_4$

e)clorură acidă

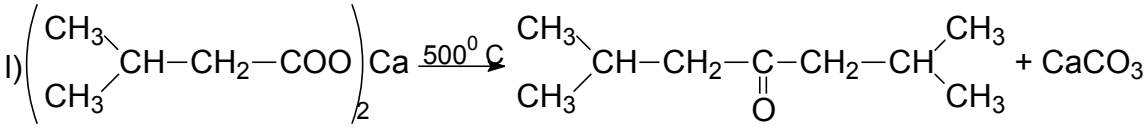
f)acid α–bromoizovalerianic

g)$(CH_3)_2CH–CH_2–CN$ izovaleronitril

i) esterificare; izovalerianat de *n*–propil

j) acid α–aminoizovalerianic (valina) sare de amoniu

k) izovalerofenonă $(CH_3)_2CH–CH_2–CO–C_6H_5$

l) 

11.17 a) $(C_6H_5COO)_3Al$ f) clorură de benzoil

b) C_6H_5COOK g) acid *m*–nitrobenzoic

c) reacția nu are loc h) benzoat de metil

d) acid *m*–bromobenzoic i) benzonitril $C_6H_5–CN$

e) $C_6H_5–COONH_4$ j) acid *m*–aminobenzoic

11.18 a) 1. Esterificare directă C_2H_5OH/cat. H_2SO_4

2. transformare în clorură acidă cu $SOCl_2$ şi apoi reacție cu etanol

b) neutralizare cu NH_3 apos

c) Br_2/cat. Fe

d) Br_2 în prezență de fosfor roşu

e) nitrare HNO_3/H_2SO_4

f) produs b încălzit cu P_2O_5

g) produs d + KCN şi apoi hidroliză

h) produs d + NaOH apos

11.19 Din valorile pK_a se calculează K_a: $K_a = \frac{1}{10^{pK_a}}$

Acizii care au valoarea $K_a > K_a$ (acid formic) vor forma săruri de sodiu:

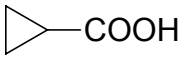
acid *o*– şi *m*–nitrobenzoic

acid *o*–clorobenzoic

acid salicilic (acid *o*–hidroxibenzoic)

11.20 d

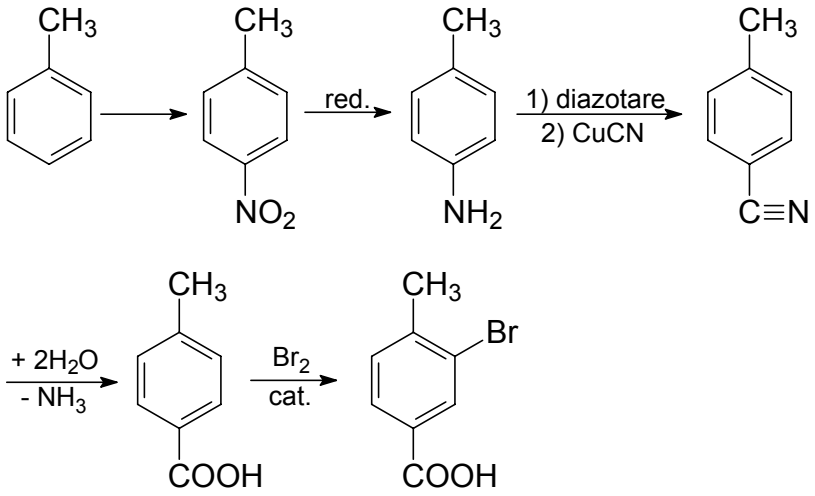
11.21

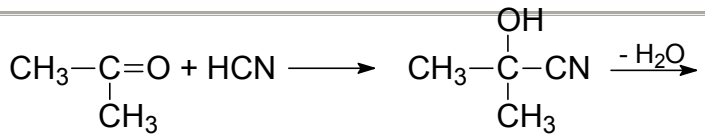
$CH_2{=}CH{-}CH_2{-}COOH$	acid vinilacetic
$CH_3{-}CH{=}CH{-}COOH$	acid crotonic (*cis* + *trans*)
$CH_2{=}C(CH_3){-}COOH$	acid metacrilic
	acid ciclopropancarboxilic

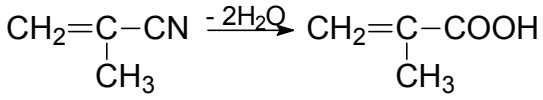
11.22 $C_nH_{2n}O_2$ $\frac{2n}{14n+32} = \frac{9,09}{100}$; n = 4.

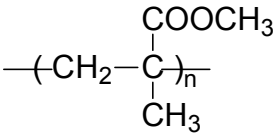
11.23 $C_4H_4O_4$

11.24



11.25 

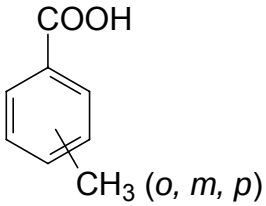


Stiplex 

11.26 e) şi f).

11.27 0,6.

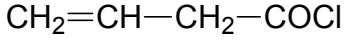
11.28 $C_8H_8O_2$; acid fenilacetic şi acizii toluici (acizi metilbenzoici)

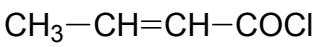
$C_6H_5—CH_2—COOH$ 

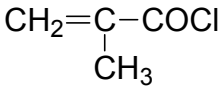
Capitolul 12

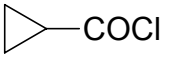
12.1 $C_4H_5ClO \Leftrightarrow C_4H_6$ (clorul monovalent s-a înlocuit cu un atom de hidrogen; oxigenul bivalent s-a neglijat).

Comparativ cu alcanul C_4H_{10} lipsesc 4 atomi de hidrogen deci NE = 2: o grupă carbonil şi o dublă legătură sau un ciclu.

a)  clorurã de vinilacetil

 clorurã de crotonoil

 clorurã de metacriloil

 clorurã de ciclopropilcarbonil

$C_5H_9N \Leftrightarrow C_5H_8$; (s-a îndepărtat atomul de azot şi un atom de hidrogen pe care-l introduce în moleculă azotul trivalent). Comparativ cu alcanul C_5H_{12} lipsesc 4 atomi de hidrogen deci NE = 2, tripla legătură nitrilică.

b) $CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-CN$ valeronitril (pentanonitril)

$CH_3-CH_2-CH(CH_3)-CN$ 2-metilbutironitril

$CH_3-CH(CH_3)-CH_2-CN$ izovaleronitril 3-metilbutironitril

$(CH_3)_3C-CN$ pivalonitril trimetilacetonitril

12.2 A: CH_3COCl

B: acetamida

C: $(CH_3)_2NH$

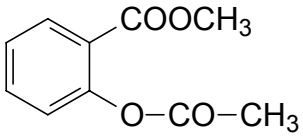
D: acetofenona

E: acetat de izopropil

F: C_6H_5OH sau C_6H_5ONa

G: anhidrida acetică

H: aspirina (acid acetilsalicilic)

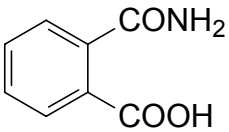
I: 

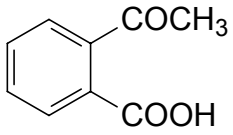
J: anilina.

12.3 Preparare: oxidarea cu aer în prezență de V_2O_5 a

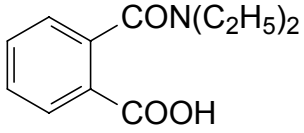
- naftalinei (obținută din gudronul de cărbune)
- *o*-xilenului (obținut prin aromatizarea benzinei).

a) acid ftalic

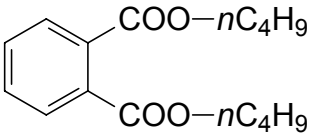
b)  acid ftalamic (amidă - acid)

c) 

ftalat de metil (ftalat acid)

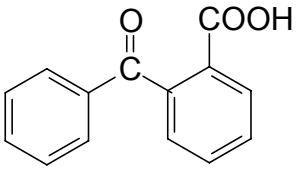
d) 

acid N,N-dietilftalamic

e) 

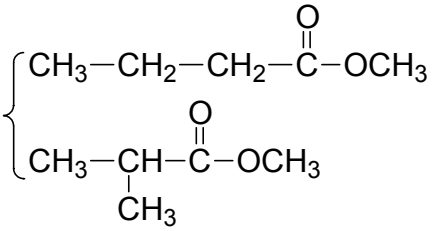
ftalat de dibutil

f) reacție Friedel–Crafts de acilare



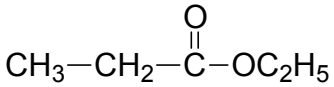
acid *o*-benzoilbenzoic

12.4 a) NE = 1 (grupa carbonil din structura esterică)

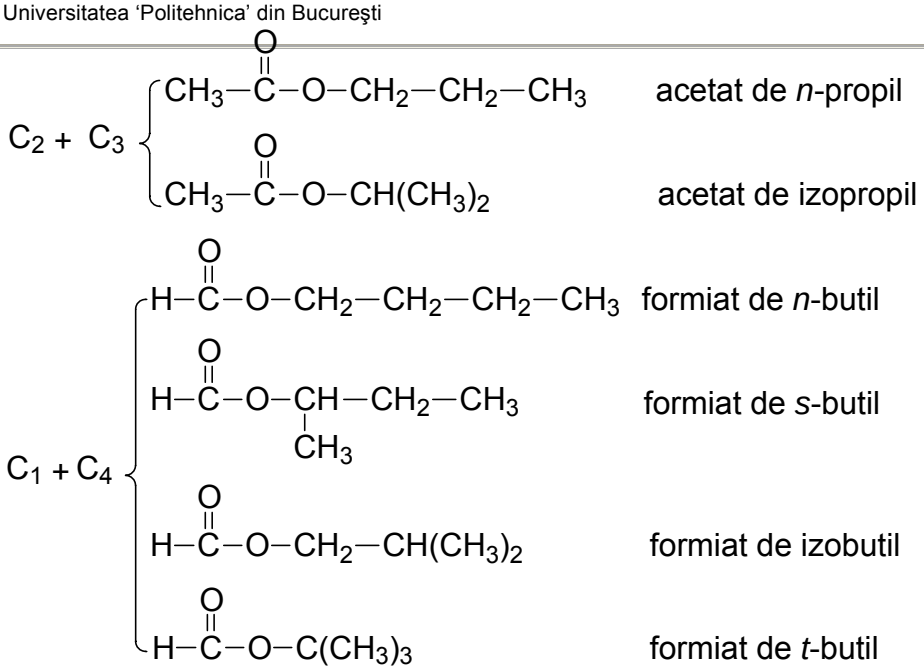
$C_4 + C_1$ 

butirat de metil

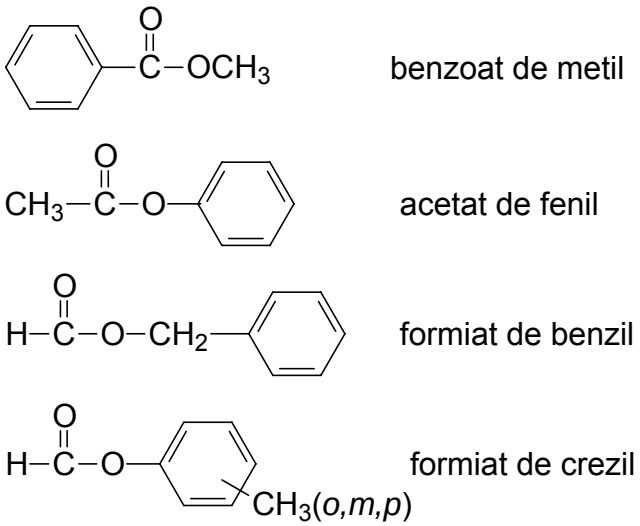
izobutirat de metil

$C_3 + C_2$ 

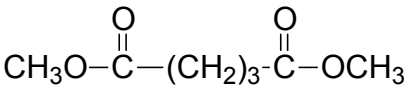
propionat de etil

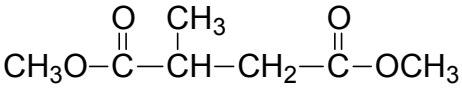


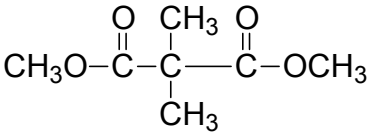
b) $C_8H_8O_2 \Leftrightarrow C_8H_8$ comparativ cu alcanul C_8H_{18} lipsesc 10 atomi de hidrogen deci NE = 5; 4 de la structura aromatică şi 1 de la grupa carbonil esterică.

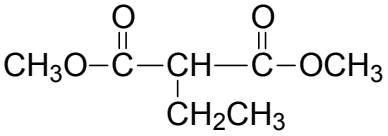


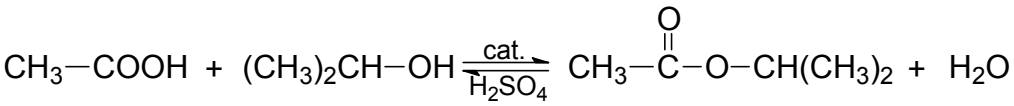
c) $C_7H_{12}O_4 \Leftrightarrow C_7H_{12}$ comparativ cu alcanul C_7H_{16} lipsesc 4 atomi de hidrogen deci NE = 2, (cele 2 grupe carbonil din structura diesterului)

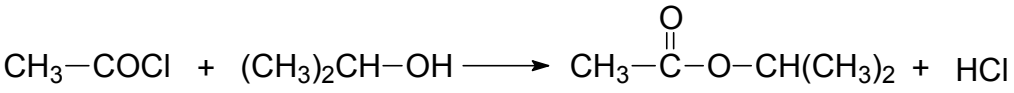

glutarat de dimetil

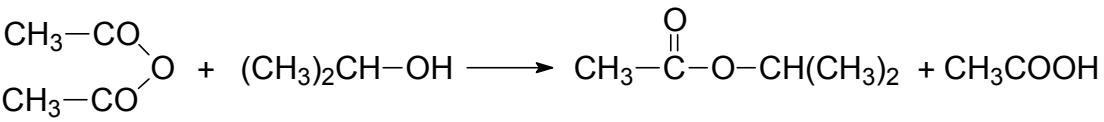

metilsuccinat de dimetil


dimetilmalonat de dimetil

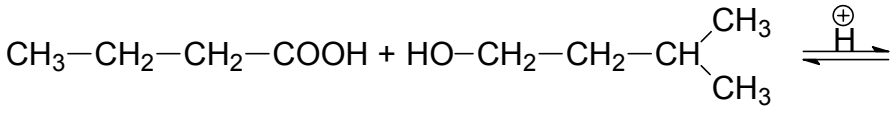

etilmalonat de dimetil

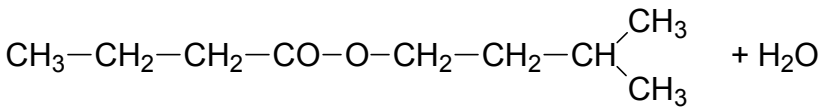
12.5 a) 

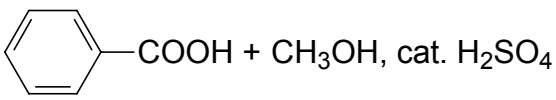


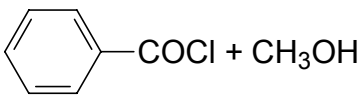


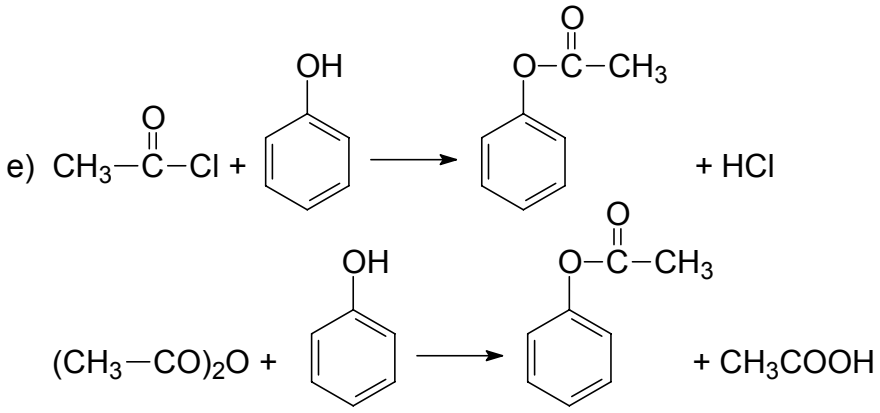
b) vezi punctul a), alcoolul folosit este alcoolul benzilic

c) 



d) 



e) 

f) $\underset{\underset{COOH}{|}}{\overset{COOH}{|}}$ + 2 C_2H_5OH $\underset{}{\overset{\text{cat. } H_2SO_4}{\rightleftharpoons}}$ $\underset{\underset{COOC_2H_5}{|}}{\overset{COOC_2H_5}{|}}$ + $2H_2O$

12.6 $2CH_4 \longrightarrow CH{\equiv}CH + 3H_2$

$C1/4 + NH_3 + 3/2O_2 \longrightarrow H{-}CN + 3H_2O$

$CH_4 + Cl_2 \longrightarrow CH_3Cl \longrightarrow CH_3{-}OH$

$CH{\equiv}CH + HCN \xrightarrow[NH_4Cl]{CuCl} \underset{\underset{CN}{|}}{CH_2{=}\overset{}{CH}} \xrightarrow[-\ NH_3]{+\ 2H_2O} \underset{\underset{COOH}{|}}{CH_2{=}\overset{}{CH}}$

$CH_2{=}CH{-}COOH + CH_3OH \rightleftharpoons CH_2{=}CH{-}COOCH_3 + H_2O$

acrilat de metil

12.7 $CH_3{-}COOH \xrightarrow[P_4]{Cl_2} \underset{\underset{Cl}{|}}{CH_2{-}COOH} + HCl$

acid cloroacetic

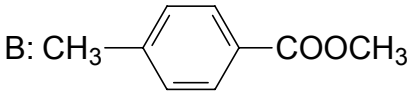
$Cl{-}CH_2{-}COOH \xrightarrow{+\ NaCN} N{\equiv}C{-}CH_2{-}COOH + NaCl$

acid cianoacetic

$N{\equiv}C{-}CH_2{-}COOH \xrightarrow[-\ NH_3]{+\ 2H_2O} HOOC{-}CH_2{-}COOH$

$CH_2\begin{matrix}\diagup COOH \\ \diagdown COOH\end{matrix}$ + $2C_5H_5OH$ $\underset{H_2SO_4}{\overset{\text{cat.}}{\rightleftharpoons}}$ $CH_2\begin{matrix}\diagup COOC_2H_5 \\ \diagdown COOC_2H_5\end{matrix}$ + $2H_2O$

12.8 A: acid *p*–toluic

B: 

D: tereftalat de dimetil

12.9 a) cinamat de metil:

benzaldehidă $\longrightarrow$ aldehidă cinamică $\xrightarrow{\text{Fehling}}$ acid cinamic;
esterificare cu CH_3OH/cat. H_2SO_4

b) α - bromopropionat de benzil:

α - bromurare (Br_2/P_4) apoi esterificare cu alcool benzilic/cat. H_2SO_4

c) antranilat de metil (parfum):

nitrare, separare izomer *orto*, oxidare, reducere (Fe/HCl), esterificare CH_3OH/cat. H_2SO_4

d) acetat de vinil:

$$CH_4 \longrightarrow C_2H_2 \longrightarrow CH_3-CHO \longrightarrow CH_3COOH$$

$$CH\equiv CH + H-O-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-CH_3 \xrightarrow{\text{cat.}} CH_2=\underset{\underset{O-CO-CH_3}{|}}{CH}$$

12.10 a) hidroliză; reacție de echilibru

b) saponificare, reacție totală (ireversibilă)

c) butiramida

d) transesterificare, reacție de echilibru

e) N,N–dietilbutiramida

f) anhidridă mixtă: $CH_3CH_2CH_2-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-O-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-C_6H_5$

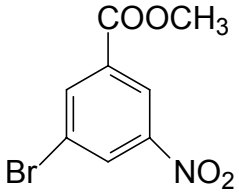
12.11 a) saponificare

b şi d) substituție în poziție *meta*

c) benzanilida

e) benzoat de ciclohexil (transesterificare)

f) N,N–dietilbenzamida

g) 

12.12 alcoolul: C_3H_7OH

esterul: $C_nH_{2n}O_2$ $\quad \frac{12n}{14n+32} = \frac{58,82}{100}; \quad n = 5$

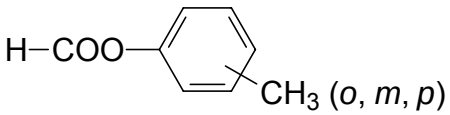
esterul < acetat de propil
acetat de izopropil

12.13 • esterul are formula moleculară $C_6H_{12}O_2$

- alcoolul are formula moleculară: 2–butanol
- esterul este acetat de 2–butil (*sec*–butil)
- acetat de 1–butil, acetat de izobutil, acetat de t–butil.

12.14 • formula moleculară a esterului: $C_8H_8O_2$ (M = 136)

- 6,08 g (0,05 moli) ester se saponifică cu 0,1 moli NaOH
  esterul este: $CH_3-COO-C_6H_5$ (acetat de fenil)



- benzoat de metil; formiat de benzil.

12.15 • esterul $C_xH_yO_2$ cu M = 116 g/mol este:

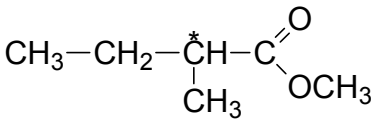
$12x + y = 84;$ $x = 6;$ $y = 12$

$C_6H_{12}O_2$

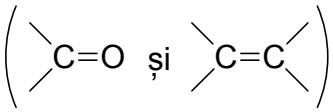
• sarea de potasiu $C_nH_{2n-1}KO_2$ cu M = 126 g/mol:

$14n - 1 + 39 + 32 = 126;$ $n = 4$

• esterul este: butiratul de etil (sau izobutiratul de etil)

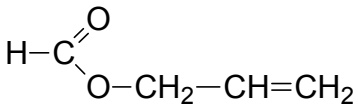
• 

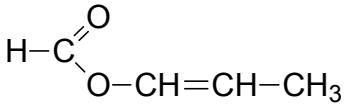
2–metilbutirat de metil

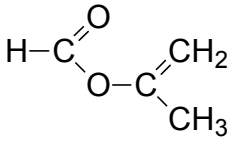
12.16 FM = $C_4H_6O_2$ NE = 2 

$CH_2 = CH - COOCH_3$ acrilat de metil

$CH_3 - COO - CH = CH_2$ acetat de vinil

 formiat de alil

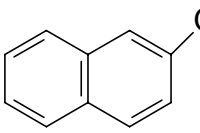
 formiat de 1 - propenil

 formiat de 2 - propenil

12.17 A: acetat de 2–naftil (β - naftil)

β - naftol + CH_3COCl sau $(CH_3CO)_2O$

B: benzoat de 2–naftil (β - naftil)



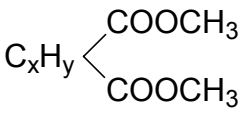
+ C_6H_5-COCl

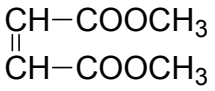
nitrare în poziția 1 (α).

12.18 $\frac{3,6}{144} = 0,025$ moli ester se saponifică cu 0,5 moli NaOH.

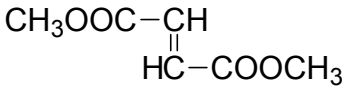
A: diester; C: metanol

FM a lui A: ; $M_{C_xH_y} = 26 \Rightarrow C_2H_2$

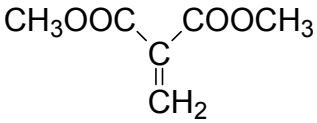




;

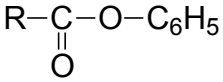


;

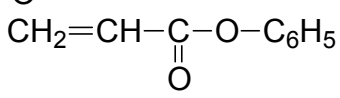


maleat de dimetil fumarat de dimetil

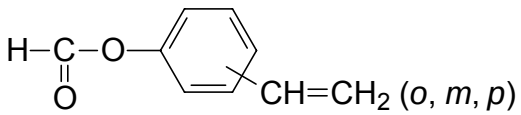
12.19 Din cantitatea de bază folosită rezultă că A este un ester fenolic.



$M_R = 146 – (44 + 77) = 25 \Rightarrow C_2H_3$

A: 

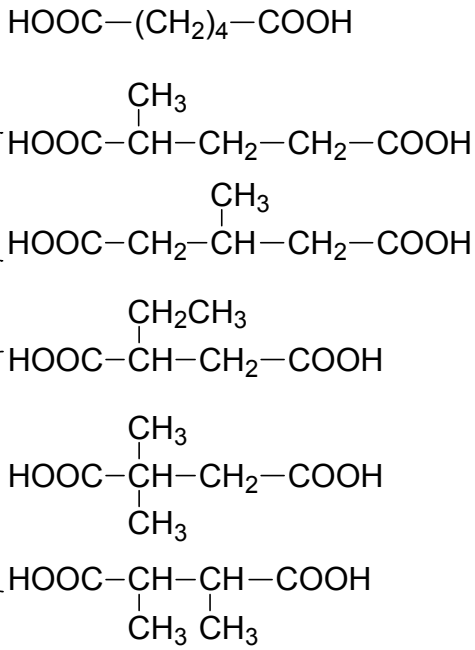
acrilat de fenil

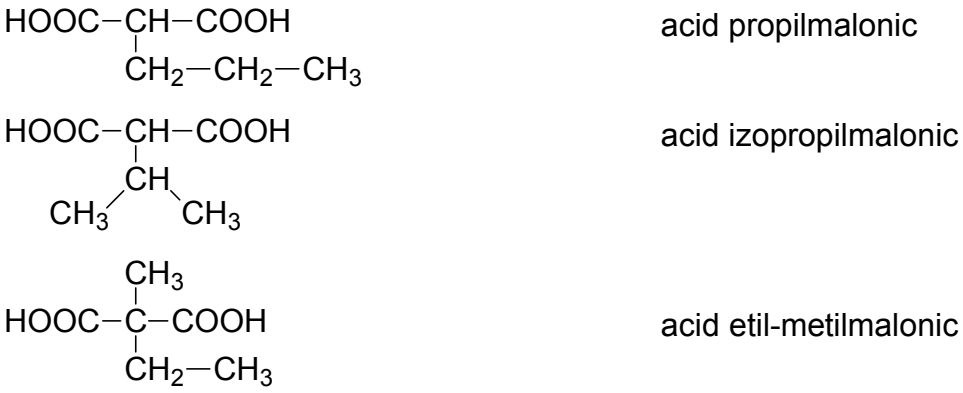


formiat de stiril

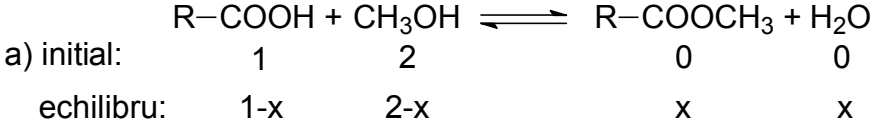
12.20 A: $C_4H_8O_2$

B: $C_6H_{10}O_4$





12.21



a) initial:	1	2	0	0
echilibru:	1-x	2-x	x	x

$$K = \frac{x \cdot x}{(1-x)(2-x)} = 4$$

$3x^2 - 12x + 8 = 0 \Rightarrow x_1 = 3$ (soluție absurdă)

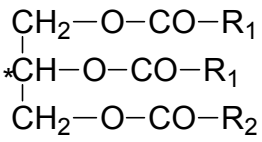
$x_2 = 0{,}85 \Rightarrow \eta = 85\%$

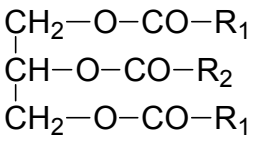
b) $\eta = 90\%$; c) $\eta = 93{,}3\%$

12.22 d) prescurtări: $CH_3 - (CH_2)_{14} - CO - = R_1 - CO -$

$CH_3 - (CH_2)_7 - CH = CH - (CH_2)_7 - CO - = R_2 - CO$

2 trigliceride (dipalmitooleine)

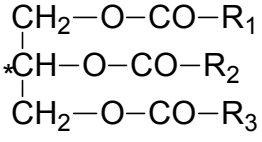


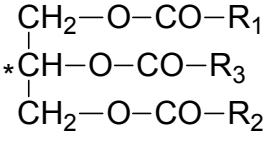


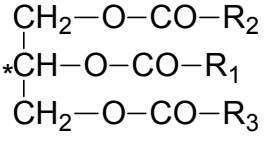
(* carbon asimetric)

e) arahide ← acid palmitic, acid oleic, acid linolic ; in ← acid oleic, acid linolic, acid linolenic

câte 3 trigliceride







(* carbon asimetric)

12.23 $CH_3 - (CH_2)_6 - COOH$ acid octanoic (acid caprinic)

$CH_3 - (CH_2)_8 - COOH$ acid decanoic (acid caprilic)

$CH_3 - (CH_2)_{10} - COOH$ acid dodecanoic (acid lauric)

$CH_3 - (CH_2)_{12} - COOH$ acid tetradecanoic (acid mirisic)

$CH_3 - (CH_2)_{14} - COOH$ acid hexadecanoic (acid palmitic)

$CH_3 - (CH_2)_{16} - COOH$ acid octadecanoic (acid stearic)

$$\begin{array}{l} CH_2-O-CO-(CH_2)_{10}-CH_3 \\ CH-O-CO-(CH_2)_{10}-CH_3 \\ CH_2-O-CO-(CH_2)_7-CH=CH-(CH_2)_7-CH_3 \end{array} + 3NaOH \longrightarrow$$

$$\begin{array}{l} CH_2-OH \\ CH-OH \\ CH_2-OH \end{array} + \begin{array}{l} 2CH_3-(CH_2)_{10}-COONa \\ CH_3-(CH_2)_7-CH=CH-(CH_2)_7-COONa \end{array}$$

$$\begin{array}{l} CH_2-O-CO-(CH_2)_{10}-CH_3 \\ CH-O-CO-(CH_2)_7-CH=CH-(CH_2)_7-CH_3 \\ CH_2-O-CO-(CH_2)_{10}-CH_3 \end{array} + 3NaOH \longrightarrow$$

$$\begin{array}{l} CH_2-OH \\ CH-OH \\ CH_2-OH \end{array} + \begin{array}{l} 2CH_3-(CH_2)_{10}-COONa \\ CH_3-(CH_2)_7-CH=CH-(CH_2)_7-COONa \end{array}$$

12.24 a) saponificare

b) $\begin{array}{l} CH_2-OH \\ CH-OH \\ CH_2-OH \end{array} + 3HOOC-(CH_2)_7-CHO + 3\,CH_3-(CH_2)_7-CHO$

c) tristearină

d) adiție de $3Br_2$

e) transesterificare: glicerină + 3 moli oleat de metil

12.25 $CH_3-(CH_2)_{10}-CH_2-O-SO_3^{\ominus}Na^{\oplus}$

$$CH_3-(CH_2)_{10}-COOH \xrightarrow[-H_2O]{+2H_2/cat.} CH_3-(CH_2)_{10}-CH_2-OH \xrightarrow[-H_2O]{+H_2SO_4}$$

$$CH_3-(CH_2)_{10}-O-SO_3H \xrightarrow[-H_2O]{+NaOH} CH_3-(CH_2)_{10}-O-SO_3Na$$

12.26 $CH_3-CH_2-CH_2-CO-NH_2$ butiramidă (butanamidă)

$CH_3-CH(CH_3)-CO-NH_2$ izobutiramidă (izobutanamidă)

$CH_3-CH_2-CO-NH-CH_3$ N - metilpropionamidă (N - metilpropanamidă)

$CH_3-CO-NH-C_2H_5$ N - etilacetamidă

$CH_3-CO-N(CH_3)_2$ N,N - dimetilacetamidă

$H-CO-NH-CH_2CH_2CH_3$ N - propilformamidă

$H-CO-NH-CH(CH_3)_2$ N - izopropilformamidă

$H-CO-N(CH_3)(CH_2CH_3)$ N - etil - N - metilforamidă

12.27 a) *p*–metilbenzamidă

b) 4–pentenamidă

c) 2–propanamidă (acrilamida)

d) ciclohexil–N,N–dietilacetamida

e) N–metil–3–bromobutanamida

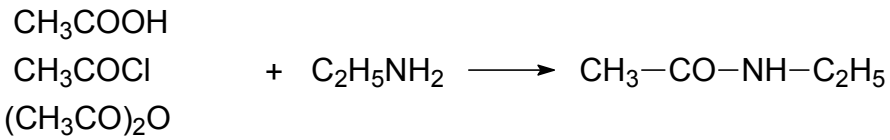
12.28 $CH_3CH_2CH_2COOH + NH_3 \longrightarrow CH_3CH_2CH_2COONH_4 \xrightarrow[-H_2O]{t^0C} CH_3CH_2CH_2CONH_2$

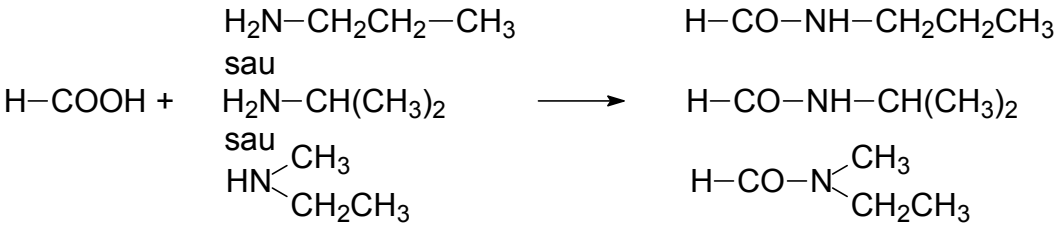
a) $CH_3CH_2CH_2COOH \xrightarrow{SOCl_2} CH_3CH_2CH_2COCl \xrightarrow[-HCl]{+NH_3} CH_3CH_2CH_2CONH_2$

b) idem pentru izobutiramidă

c) amidele substituite la azot se obțin prin reacția dintre acid, clorură acidă sau anhidridă cu amină primară sau amină secundară.

CH_3CH_2COOH sau CH_3CH_2COCl $+ CH_3NH_2 \longrightarrow CH_3-CH_2-CO-NHCH_3$

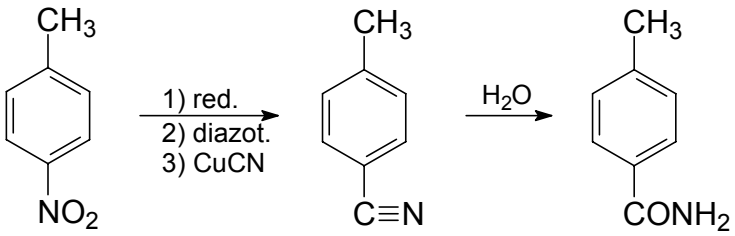


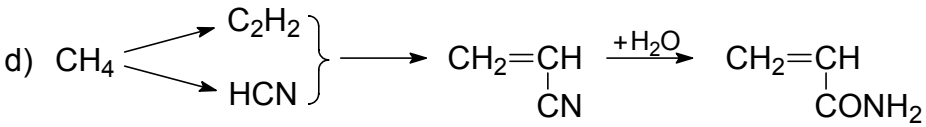


12.29 a) adiție HCl, KCl, hidroliză parțială

b) aceeaşi ordine a etapelor ca la pct. a)

c) nitrare, separare izomer *para*,



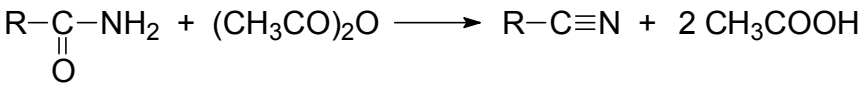


e) toluen $\xrightarrow[\text{cat.}]{Br_2}$ *o* + *p,* separare izomeri;
p-bromotoluen, + $Cl_2/h\nu$, KCN, hidroliză parțială

f) benzen → *m*-dinitrobenzen, reducere parțială la *m*-nitroanilină, acetilare cu acid acetic, clorură de acetil sau anhidridă acetică.

12.30 Amidele nesubstituite la azot şi cele monosubstituite la azot formează legături de hidrogen intermoleculare ceea ce duce la creşterea punctului de topire şi a punctului de fierbere.

12.31 Se pot deshidrata numai amidele nesubstituite la azot:



12.32 C: etilamina sau dimetilamina

B: acid benzoic

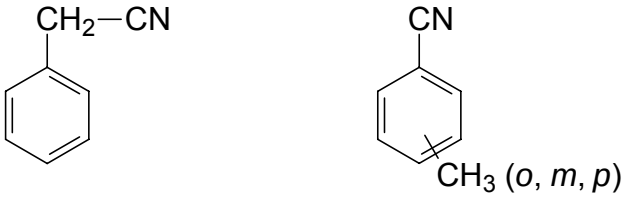
A: N–etilbenzamida; N,N–dimetilbenzamida

Preparare: acid benzoic + clorură de benzoil

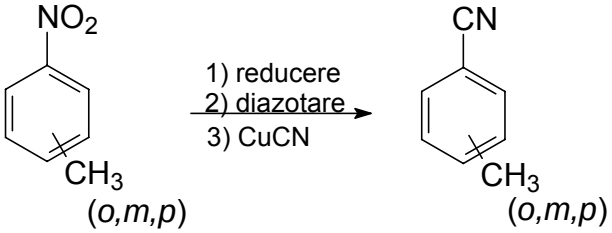
$H_2N - C_2H_5$ sau $HN(CH_3)2$

Nitrare în poziția *meta*.

12.33 A: C_8H_7N; B: $C_8H_8O_2$

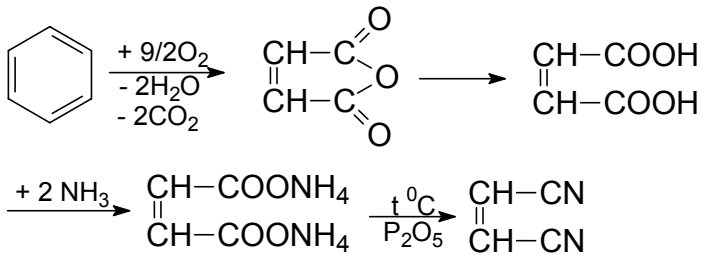


toluen, + $Cl_2/h\nu$, KCN $\rightarrow$ fenilacetonitril



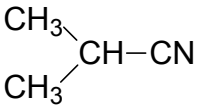
12.34 A: $C_4H_2N_2$ (NE = 5) $N \equiv C - CH = CH - C \equiv N$ *cis*

B: anhidrida maleică



12.35 A: C_4H_7N; B: $C_4H_8O_2$

$CH_3–CH_2–CH_2–CN$ sau



Capitolul 13

13.1 b) $[\alpha]_D^{t^0C} = \frac{\alpha}{l \cdot d}$ α = rotație observată (grad)

l = lungimea, dm

d = g/mL (densitatea lichidului pur sau concentrația soluției)

D = linia sodiului 5893Å

c) Chiralitate = asimetrie: molecule care nu se suprapun peste imaginea lor în oglindă;

d) Centru chiral: atom de carbon substituit cu patru grupe diferite;

g) Enantiomeri: izomeri care sunt obiect şi imagine în oglindă nesuperpozabili; au proprietăți fizice identice cu excepția direcției de deviere a planului luminii polarizate. Proprietățile chimice sunt identice cu excepția celor pentru reactivi optic activi.

h) Diastereoizomeri: stereoizomeri care nu sunt obiect şi imagine în oglindă; au proprietăți fizice diferite şi proprietăți chimice similare.

i) Amestec echimolecular de doi enantiomeri.

j) Compus cu plan de simetrie, optic inactiv.

k) Aşezare spațială a atomilor şi grupelor de atomi.

13.2 a) atom de carbon substituit cu: H, metal, etil, propil (izopropil), 3–metilhexan şi 2,3–dimetilpentan;

b) 2–butanol.

13.3 a), f) şi i) compuşi optic inactivi

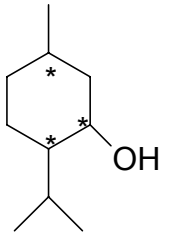
b) C_2; d) C_2 şi C_3; e) C_1 şi C_3; g) $CH_3-\overset{*}{C}H(C_6H_5)-CH_2-CH_3$

h) $CH_2=CH-\overset{*}{C}H(OH)-CH_2-CH_3$ j) C_2 şi C_4

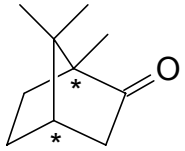
13.4 $CH_3-CH(CH_3)-CH_2-CH_2-CH_3$ (3 compuși)

13.5

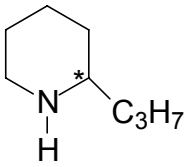
a) $C_6H_5-\overset{*}{C}H(OH)-\overset{*}{C}H(NHCH_3)-CH_3$ 4 stereoizomeri

b)  8 stereoizomeri

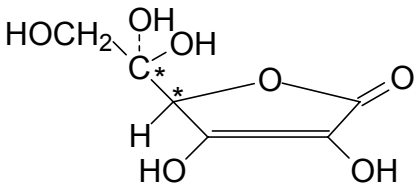
c) $HOOC-\overset{*}{C}H(OH)-\overset{*}{C}H(OH)-COOH$ 3 stereoizomeri
2 enantiomeri (+) si (-)
o formă *mezo*

d) 

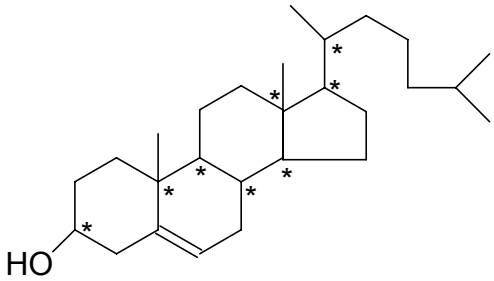
2 stereoizomeri (datoritã structurii biciclice)

e) 

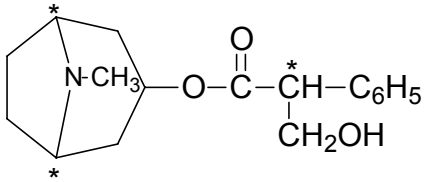
2 stereoizomeri

f) 

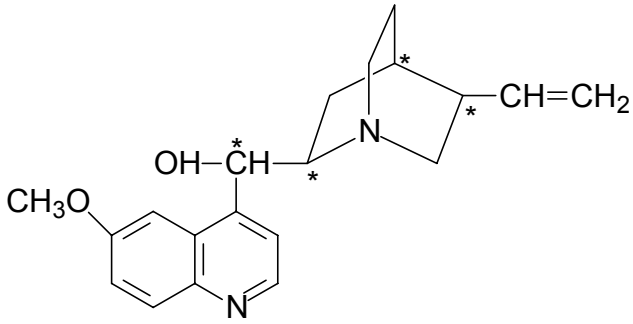
4 stereoizomeri

g) 

8 atomi de carbon asimetrici
256 de stereoizomeri

h) 

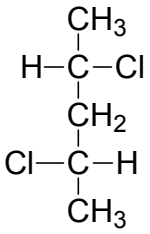
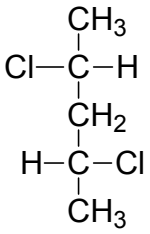
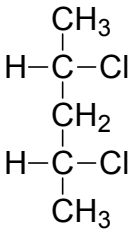
3 atomi de carbon asimetrici
4 stereoizomeri datoritã structurii biciclice

i) 

4 atomi de carbon asimetrici

13.6 a) 2 enantiomeri

b) 2 enantiomeri + o formă *mezo*

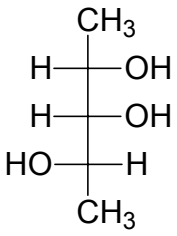
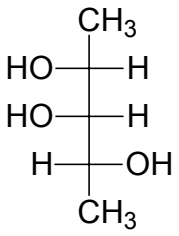
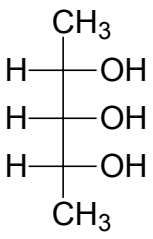
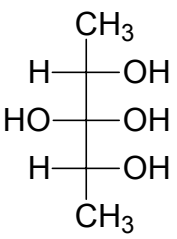




(±) *mezo* - formă

Diastereoizomeri: izomerul (+) şi *mezo* forma

izomerul (-) şi *mezo* forma

c) 2 enantiomeri şi 2 *mezo* forme



;

;


(±) *mezo* forme

d) 4 stereoizomeri; 2 perechi de enantiomeri; 4 perechi de diastereoizomeri

e) 2 enantiomeri (izomeri *trans*) şi o *mezo* formă (izomerul *cis*)

f) optic inactiv (izomerie *cis*/*trans*)

13.7 a) C ≡ D; b) A şi E; c) B şi C; d) A

13.8 A şi B – enantiomeri B şi C – diastereoizomeri

A şi C – diastereoizomeri C şi D – acelaşi stereoizomer

13.9 a) 3; b) 4; c) 8

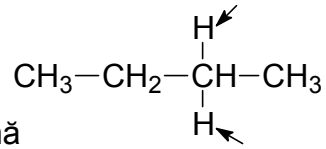
d) 2 e) 2; f) 2

g) 4: *cis*-(+), *cis* -(-); *trans*-(+), *trans*-(-)

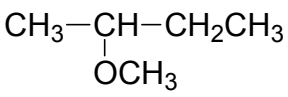
13.10 L, F, G, N, S, Z, R

13.11 1,2,3,4–tetraclorobutan; butadienă + $2Cl_2$

13.12 a) racemic, posibilitate egală de substituție la grupa CH_2



b) (±) cianhidrină

c) B:  optic activ (nu este afectată nici o legătură a carbonului asimetric)

d) (±) – acid cloropropionic, vezi a

e) C: (±) şi *mezo* dicianhidrină

f) D: (±) 2–butanol

g) produsul este levogir

13.13 A: acid lactic optic activ

B: lactat de metil optic activ

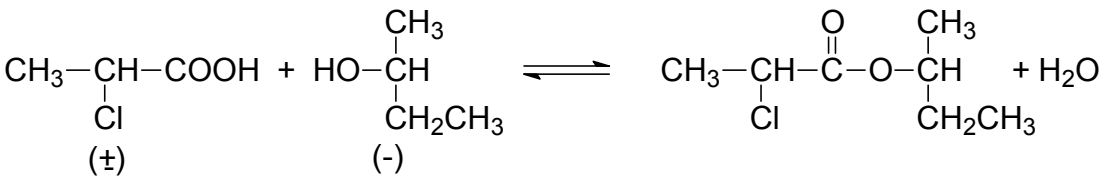
C: 1–iodo–2–metilbutan optic activ

D: izopentan optic inactiv

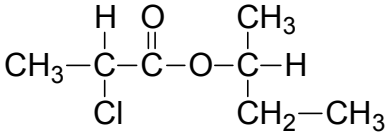
E: 3–metil–1–pentanol optic activ

F: 3–metil–1–bromopentan optic activ

G: 3–metilpentan optic inactiv

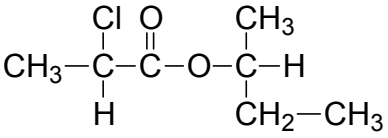
13.14 

În urma esterificării rezultă 2 esteri Diastereoizomeri optic activi cu formulele de proiecție de mai jos:



(+) (-)

şi

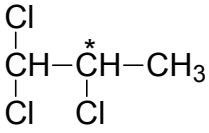


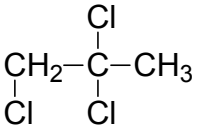
(-) (-)

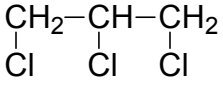
În masa de reacție rămâne şi (-)–2–butanol din cauza stabilirii echilibrului.

13.15 A: 2,2–dicloropropan C: 1,2–dicloropropan

B: 1,3–dicloropropan D: 1,1–dicloropropan







13.16 a) şi b) 3 stereoizomeri: 2 enantiomeri (*trans*)
o *mezo* formă (*cis*)
c) şi d) 4 stereoizomeri: două perechi de enantiomeri
o pereche *cis* şi o pereche *trans*

13.17 $[\alpha]_D^{25} = \dfrac{4,05}{\left(\frac{3}{20}\right)\text{g/mL} \cdot 2\text{dm}} = +13,5^0$ $[\alpha]_D^{25} = \dfrac{-5,0}{\left(\frac{0,5}{10}\right)\text{g/mL} \cdot 2} = -50^0$

13.18 Prin diluarea probei, la o concentrație egală cu jumătate din concentrația inițială valoarea constantei măsurate este $+90^0$ sau -90^0 şi astfel se află semnul.

Capitolul 14

14.1 a) 2,3–dihidroxipropanal

b) 1,3–dihidroxipropanona

c) 2,3,4,5–tetrahidroxipentanal

d) 3,4,5–trihidroxipentanal

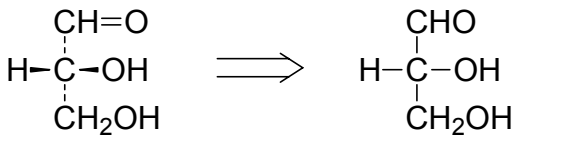
e) 2,3,4,5,6–pentahidroxihexanal

f) 1,3,4,5,6–pentahidroxihexan–2–ona

14.2 1) Lanțul de atomi de carbon se scrie vertical cu grupa carbonil aldehidică (C_1) scrisă sus;

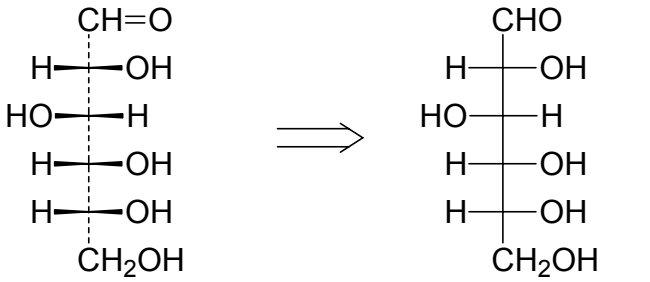
2) Liniile orizontale reprezintă proiecția grupelor aşezate în față (spre privitor);

3) Liniile verticale reprezintă proiecția grupelor aşezate în spate (față de privitor).



formula de configuratie
D (-) - glicerinaldehida
$[\alpha] = + 13,5^0$

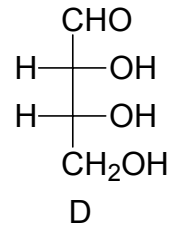
proiectia Fischer

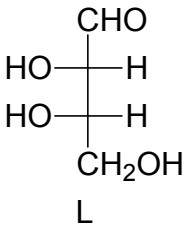


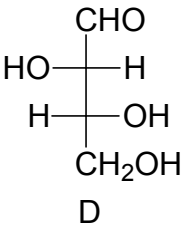
formula de configuratie
D (+) - glucoza naturalã
$[\alpha] = + 52,5^0$

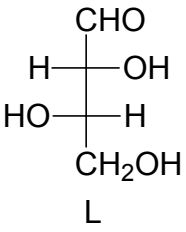
proiectia Fischer

14.3 Aldotetroze: $2^2 = 4$; seria D sau L este dată de configurația lui C_3.

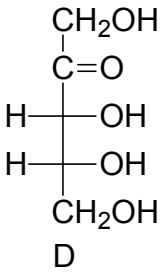

D
(-) - eritroza

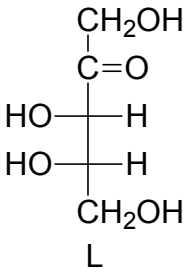

L
(+) - eritroza

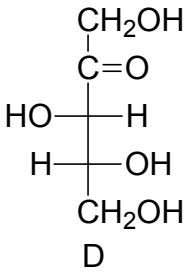

D
(-) - treoza

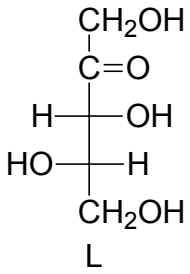

L
(+) - treoza

Cetopentoze: $2^2 = 4$, seria D sau L este dată de configurația lui C_4.


D

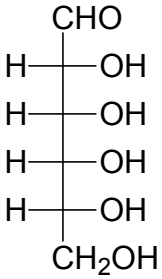

L

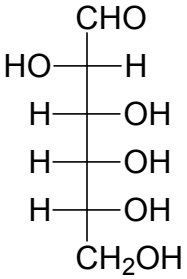

D

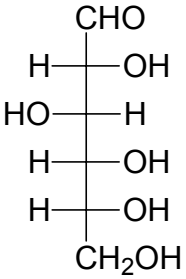

L

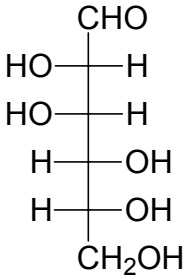
Observație: în seria D zaharidele pot fi dextrogire sau levogire. Acelaşi lucru este valabil şi pentru seria L.

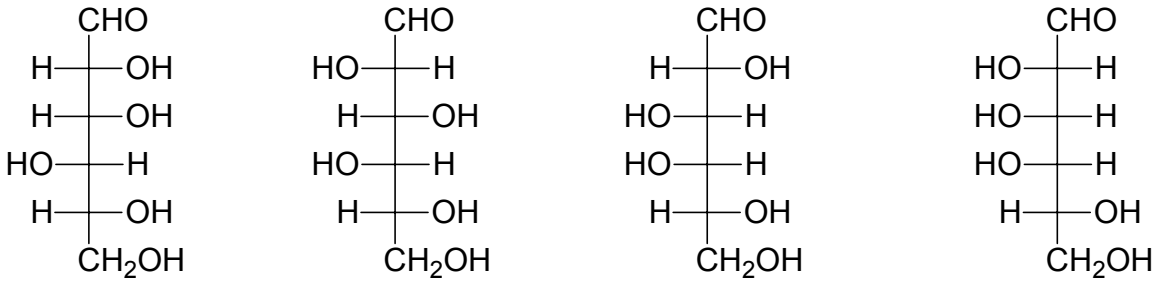
14.4 Aldohexoze: $2^4 = 16$ izomeri, 8 din seria D şi 8 din seria L






D - glucoza


D - manoza



D - galactoza

14.5 a) enantiomeri;

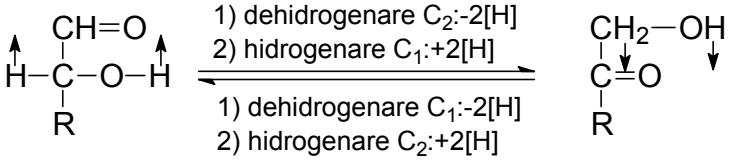
b) diastereoizomeri, diferă prin configurația lui C_2;

c) diastereoizomeri, diferă prin configurația lui C_4;

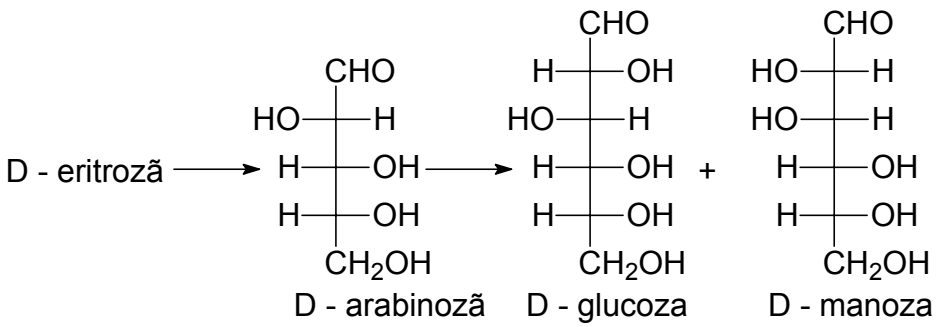
d) diastereoizomeri, diferă prin configurația lui C_3;

e) diastereoizomeri, diferă prin configurația lui C_2 şi C_4;

14.6 Red – ox la C_1 şi C_2:



14.7



D - arabinozã D - glucoza D - manoza

14.8 eritroza: a) acid 2,3,4–trihidroxibutanoic

b) 1,2,3,4–tetrahidroxibutan

c) vezi pct. a)

d) acid dihidroxisuccinic (acid tartric)

e) triacetat (triester)

glucoza: a) acid gluconic

b) hexitol (D–glucitol, D–sorbitol)

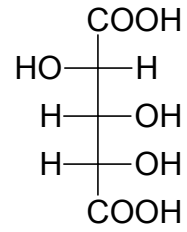
c) acid gluconic

d) acid glucozaharic (acid 2,3,4,5–tetrahidroxihexandioic)

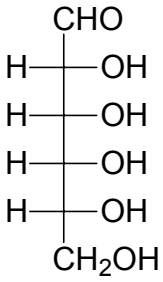
e) pentaacetat (pentaester)

14.9 A: D–riboza; B: acid *mezo*–2,3,4–trihidroxipentandioic (acid trihidroxiglutaric)

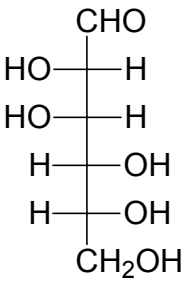
C: D–arabinoza; D:



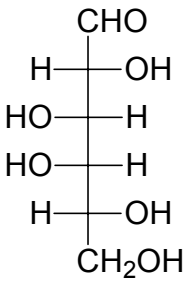
14.10 3 structuri:



D - aloza

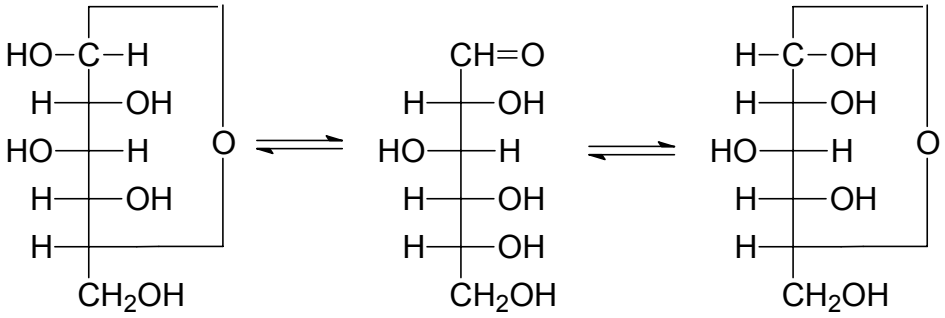


D - manoza

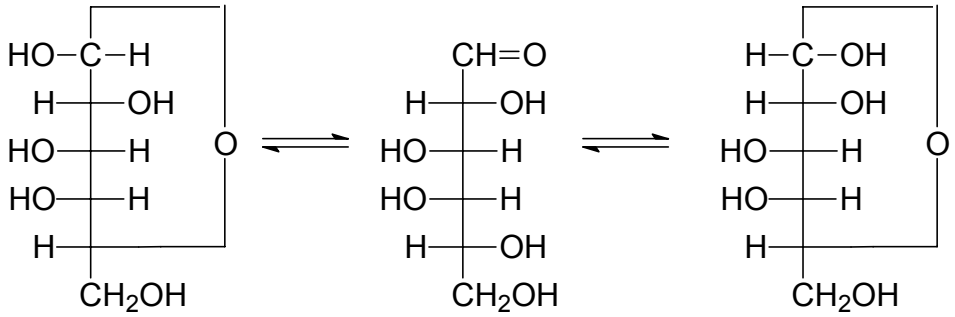


D - galactoza

14.11



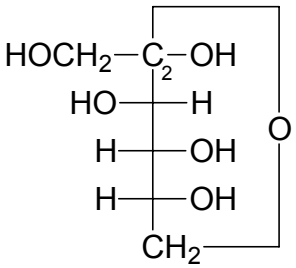
β - D - glucoza α - D - glucoza



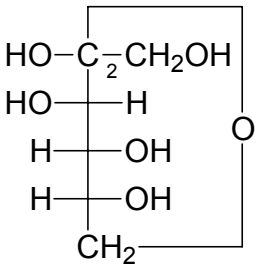
β - D - galactoza α - D - galactoza

În forma ciclică fiecare aldo–hexoză are 5 atomi asimetrici (C_1, C_2, C_3, C_4, C_5)

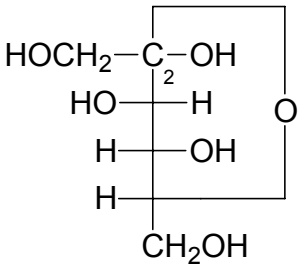
14.12 Ciclul de 6 rezultă prin adiția grupei de alcool de la C_6 la grupa carbonil de la C_2; ciclul de 5 rezultă prin adiția grupei alcool de la C_5.



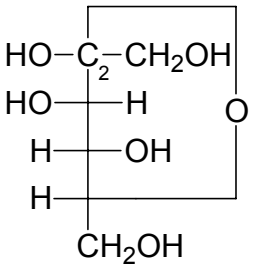
A



B

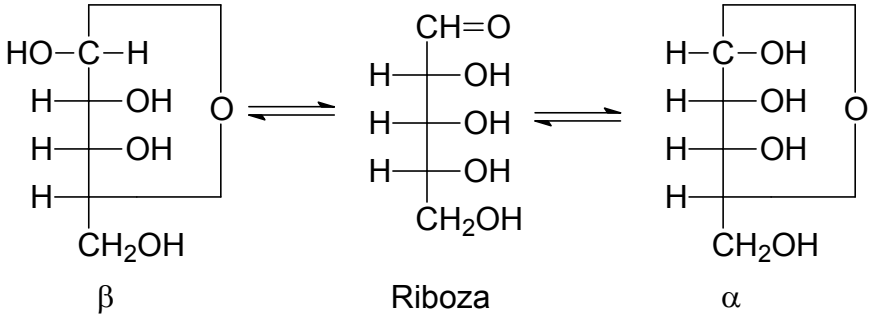


C

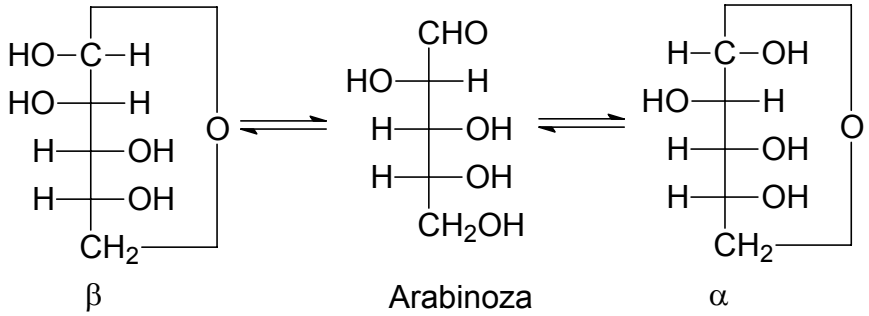


D

14.13 a) Riboza: ciclizare cu grupa de alcool de la C_4:

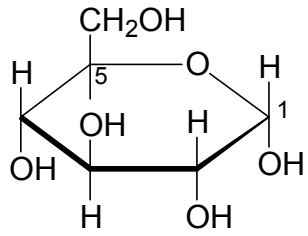


b) Arabinoza: ciclizare cu grupa alcool de la C_5:

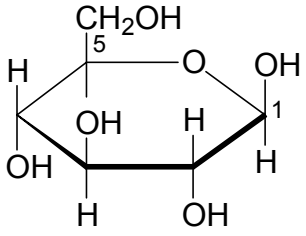


α - Riboza şi β - riboza sunt diastereoizomere. Aceeaşi relație este şi între cele două forme ciclice ale arabinozei.

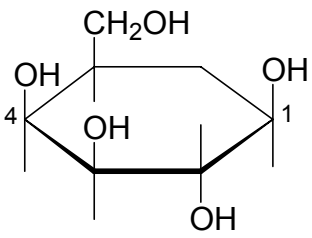
14.14 a)



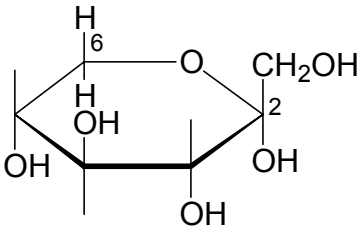
b)

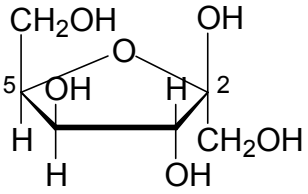


c)

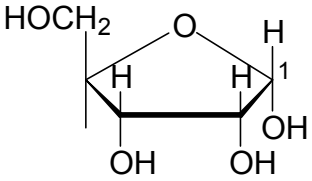


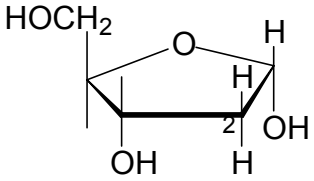
(configurația lui C_4 inversată față de cea din β - D–glucoză)

d) 

e) 

14.15

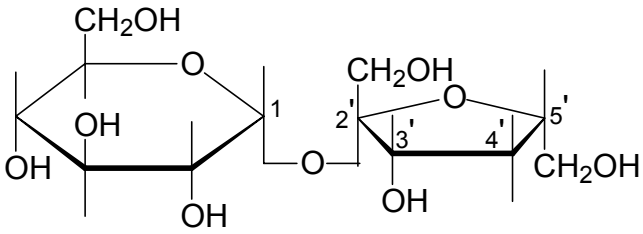




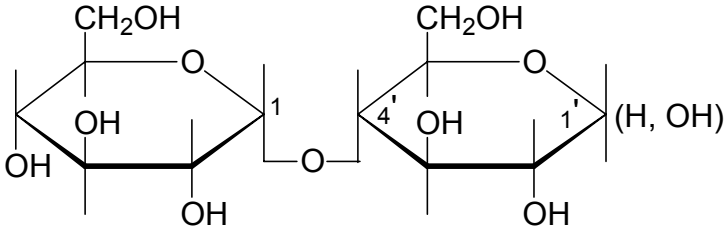
14.16 c

14.17 d.

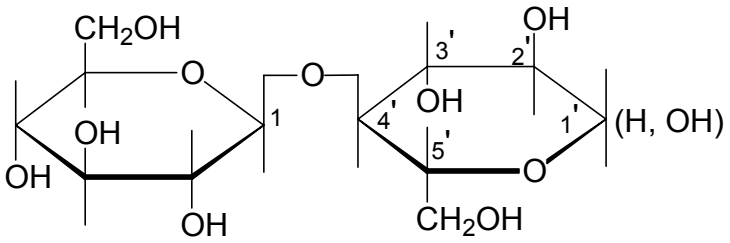
14.18 a) Zaharoza: dizaharidă nereducătoare, legătura eterică s-a format prin eliminarea unei molecule de apă între hidroxilul glicozidei C_1 (α) al D–glucozei cu inel de şase şi $C_{2'}$ (β) al D–fructozei cu inel de cinci.



b) Maltoza: dizaharidă reducătoare, legătura eterică s-a format prin eliminare de apă între hidroxilul glicozidic C_1 (α) al D–glucozei cu inel de şase şi $C_{4'}$ al celei de a doua molecule de D–glucoză.

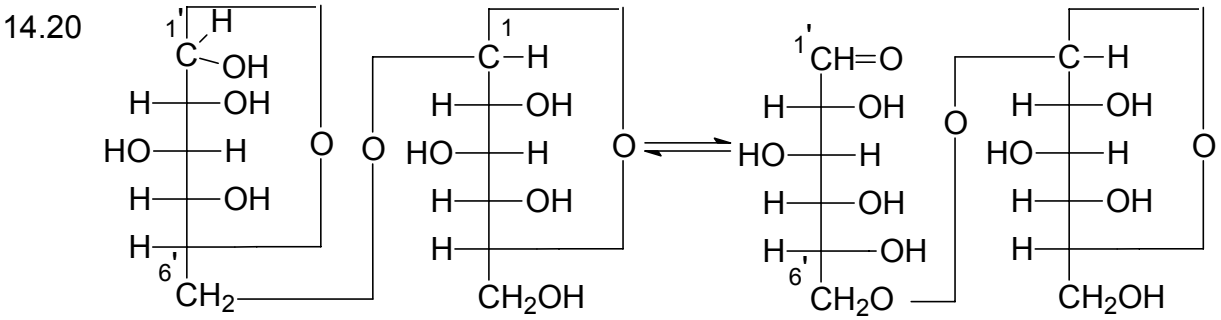


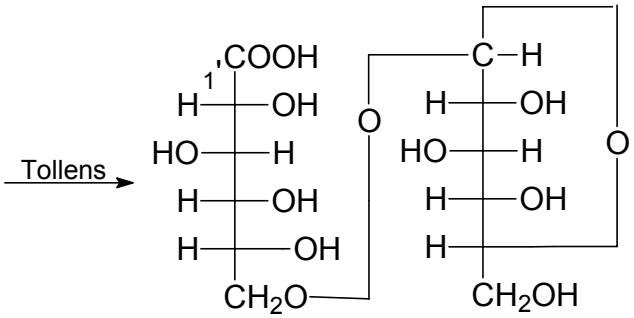
c) Celobioza, izomeră cu maltoza, este nereducătoare, legătura eterică s-a format între hidroxilul glicozidei C_1 (β) al D–glucozei cu inel de şase şi $C_{4'}$ al celei de a doua molecule de D–glucoză.



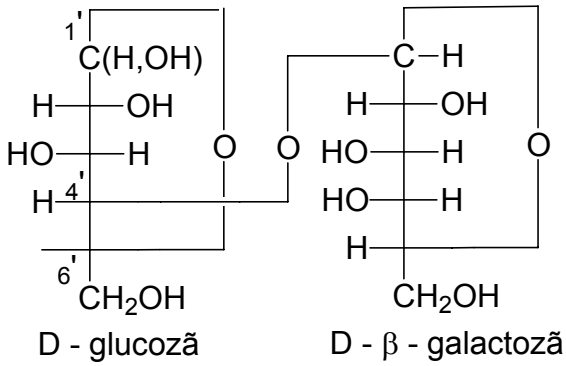
4.19 Zaharida cu legătură diglicozidică C_1–O–$C_{1'}$; 3 dizaharide $C_1(\alpha)$–O–$C_1(\alpha)$ $C_1(\alpha)$–O–$C_{1'}(\beta)$ şi $C_1(\beta)$ – O – $C_{1'}(\beta)$.

14.20



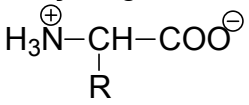


14.21 Puntea eterică se realizează între $C_1(\beta)$ al galactozei şi un hidroxil neglicozidic al glucozei care poate fi $C_{2'}$, $C_{3'}$, $C_{4'}$ sau $C_{6'}$.



Capitolul 15

15.1 a) ion pozitiv şi negativ în aceeaşi structură



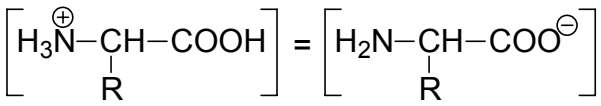
b) 10 α - aminoacizi care nu pot fi biosintetizați de organismul uman şi care trebuie asigurați prin dietă;

c) legătură de tip amidic între α - aminoacizi;

d) reacție cu acizii cât şi cu bazele;

e) secvența (ordinea) α - aminoacizilor;

f) pH–ul la care un aminoacid (peptidă, proteină) nu migrează la electroforeză, numărul de sarcini pozitive este egal cu cel al sarcinilor negative;

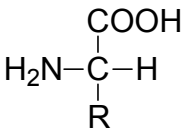


g) forma de α - elice a catenei proteinelor în care se stabilesc legături de hidrogen $>NH.....O=C<$

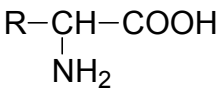
h) aminoacidul cu grupa carboxil liberă dintr-o catenă peptidică (proteică)

i) o proteină care conține ca grupă prostetică a componentă neproteică (zaharidă, acid nucleic, lipidă, ion metalic)

j) aminoacid cu grupa NH_2 situată în partea stângă în formula de proiecție E. Fischer.



k) proteine cu formă relativ sferică, masă moleculară mică, destul de solubile în apă

15.2 E: 

15.3 a) acetaldehida; b) fenilacetaldehida

15.4 $(CH_3)_2CH-CH_2OH \xrightarrow[-H_2O]{+[O]} (CH_3)_2CH-CH=O$ apoi adiție de HCN, etc.

15.5 a) acid propionic

b) acid fenilacetic

c) acid izopentanoic (izovalerianic)

d) acid 4–metilpentanoic

e) acid 3–metilpentanoic

15.6 acidul maleic uşor accesibil prin oxidarea benzenului

15.7 valina

a) $(CH_3)_2CH-\underset{\underset{NH-CH_3}{|}}{CH}-COOH$; $(CH_3)_2CH-\underset{\underset{N(CH_3)_2}{|}}{CH}-COOH$; $(CH_3)_2CH-\underset{\underset{\overset{\oplus}{N}(CH_3)_3}{|}}{CH}-COO^{\ominus}$

b) $(CH_3)_2CH-\underset{\underset{NH-COC_6H_5}{|}}{CH}-COOH$

N-benzoilvalina

c) $(CH_3)_2CH-\underset{\underset{\overset{\oplus}{N}H_3\,Cl^{\ominus}}{|}}{CH}-COOH$ clorhidrat

d) $(CH_3)_2CH-\underset{\underset{NH_2.HCl}{|}}{CH}-COO-CH_2C_6H_5$ clorhidrat de ester benzilic

e) $(CH_3)_2CH-\underset{\underset{NH_2.HCl}{|}}{CH}-COCl$ clorhidrat de clorurã acidã

f) $(CH_3)_2CH-\underset{\underset{NH_2}{|}}{CH}-COO^{\ominus}$

g) $(CH_3)_2CH-\underset{\underset{NH_2.HCl}{|}}{CH}-COOC_2H_5$ clorhidrat de ester

15.8 $$Ka_1 = \frac{[H_3\overset{\oplus}{N}-CH(R)-COO^{\ominus}]\,[H_3O^{\oplus}]}{[H_3\overset{\oplus}{N}-CH(R)-COOH\,]}$$

$$Ka_2 = \frac{[H_2N-CH(R)-COO^{\ominus}]\,[H_3O^{\oplus}]}{[H_3\overset{\oplus}{N}-CH(R)-COO^{\ominus}]}$$

15.9 Pentru determinarea lui Ka_1 se măsoară concentrația ionilor hidroniu (pH-ul) când $[H_3\overset{\oplus}{N}-CH(R)\text{-}COO^{\ominus}] = [H_3\overset{\oplus}{N}-CH(R)\text{-}COOH]$ (concentrația speciei amfionice este egală cu cea a speciei cationice). Această relație este valabilă când la un mol de aminoacid formă cationică s-au adăugat ½ echivalenți de bază.

$$Ka_1 = [H_3O^{\oplus}] \Longrightarrow pKa_1 = pH_1$$

Pentru determinarea lui Ka_2: $Ka_2 = [H_3O^{\oplus}] \Longrightarrow pKa_2 = pH_2$ când

$$[H_2N-CH(R)\text{-}COO^{\ominus}] = [H_3\overset{\oplus}{N}-CH(R)\text{-}COO^{\ominus}]$$

Acest lucru se întâmplă atunci când la un mol de aminoacid formă cationică s-au adăugat 1,5 echivalenți de bază.

15.10 $[H_3O^{\oplus}]_i^2 = Ka_1 \cdot Ka_2$

$pH_i = 1/2\ (pKa_1 + pKa_2)$

15.11 Glicina are $pH_i = 1/2\ (2,3 + 9,8) \cong 6$.

Aciditatea mai mare a grupei COOH din glicină este provocată de vecinătatea grupei amoniu $-\overset{\oplus}{N}H_3$ care favorizează eliminarea protonului (respingere electrostatică).

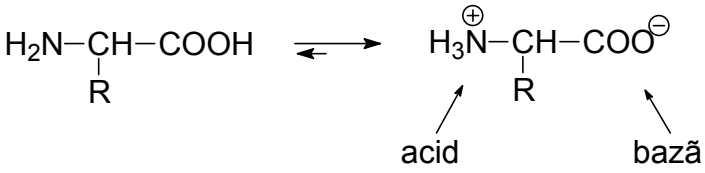
15.12
$$\underset{pKa_1 = 2,3}{H_3\overset{\oplus}{N}-CH_2-COOH} > \underset{pKa = 3,7}{CH_3CO-NH-CH_2-COOH}$$

Grupa pozitivă amoniu măreşte mult aciditatea (respingere electrostatică $\overset{\oplus}{N}H_3$ și $\overset{\oplus}{H}$); ambii compuşi sunt acizi mai tari ca acizii carboxilici alifatici cu pKa = 5.

$$\underset{pKa_2 = 9,8}{H_3\overset{\oplus}{N}-CH_2-COOH} < \underset{pKa = 7,8}{H_3\overset{\oplus}{N}-CH_2-COOCH_3}$$

Aminele primare alifatice $R–NH_2$ au $Kb = 10^{-4}$ deci pentru forma protonată $R-NH_3^{\oplus}$ $Ka \sim 10^{-10} \Longrightarrow pKa = 10$; grupa esterică măreşte mai mult aciditatea.

15.13 Observațiile şi determinările făcute sunt în acord cu structura amfionică a aminoacizilor.



15.14 e

15.15 6 tripetide

gli–ala–val; ala–gli–val; val–gli–ala
gli–val–ala; ala–val–gli; val–ala–gli

15.16 3 tripeptide

lis–cis–cis cis–lis–cis cis–cis–lis.

15.17 14 tetrapeptide: A_1B_3 (4); A_3B_1 (4); A_2B_2 (6)

15.18 Dipeptida are doi atomi de carbon asimetrici (chirali). Sunt 8 dipeptide; 4 dipeptide ala–cis şi 4 dipeptide cis–ala.

ala – cis: C_2 (alanină) C_2 (cisteină)

\+ +
\+ -
\- +
\- -

15.19 Fiecare dipeptidă conține trei atomi de carbon asimetrici (chirali), un carbon asimetric de la α - alanină şi 2 de la izoleucină.

Sunt 8 dipeptide:

C_2 (α - alanină)	C_2 (izoleucină)	C_3 (izoleucină)
+	+	+
-	+	+
+	+	-
-	+	-
+	-	+
-	-	+
+	-	-
-	-	-

15.20 E: α - ala–val–gli.

15.21 Dipeptidă formată din acid asparagic şi fenilalanină ca ester metilic.

15.22 G–I–H–E–A–C–D–F–A–A

15.23 1) Sinteza lineară are 9 etape

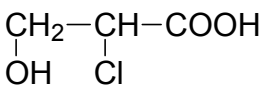
$$\eta = 0{,}9^9 = 0{,}39 \Rightarrow 39\%$$

2) sinteza convergentă are 5 etape

$$\eta = 0{,}9^5 = 0{,}59 \Rightarrow 59\%$$

15.24 M = 13000 g/mol; 1 atom Fe şi 6 atomi de sulf

15.25 A: serina; B: acroleina

C: acid acrilic; D: 

Capitolul 16

16.1 a) C_5H_{10}; 5 izomeri, un izomer *cis–trans*

b) C_3H_9N; 4 izomeri

c) $C_5H_{10}O_2$; 9 izomeri, un izomer (±).

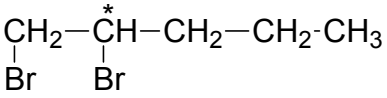
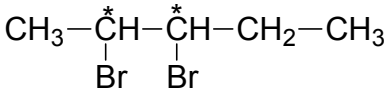
16.2 a) 137,5 L aer; b) 12,24 g; c) 1/3 Kmoli

16.3 a) A: C_4H_{10}; b) B: C_4H_8

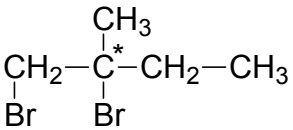
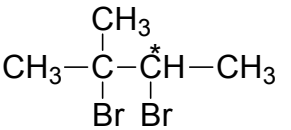
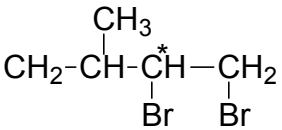
b) 3 alchene şi 2 cicloalcani

c) 1279 Kg compus A

16.4 a) A: C_5H_{10}; b) 5 izomeri, un izomer *cis–trans*

b)  ; 

(±) 4 stereoizomeri

 ;  ; 

(±) (±) (±)

16.5 a) A: 3–hexena; B: acidul propionic

b) hexan–3,4–diol (±) şi formă *mezo*.

c) 2,3–dimetil–2–butenă; D: acetona

d) $(CH_3)_2\underset{\underset{OH}{|}}{C}-CH_2-\underset{\underset{O}{||}}{C}-CH_3$; $(CH_3)_2C=CH-\underset{\underset{O}{||}}{C}-CH_3$

16.6 a) C_7H_{14};

b) n–heptan ⟶ 3 alchene (două au izomerie *cis-trans*)

2–metilhexan ⟶ 5 alchene (două au izomerie *cis-trans*)

3–metilhexan ⟶ 6 alchene (trei au izomerie *cis-trans*)

2,2–dimetilpentan ⟶ 2 alchene (una are izomerie *cis-trans*)

2,3–dimetilpentan ⟶ 5 alchene (două au izomerie *cis-trans*)

2,4–dimetilpentan ⟶ 2 alchene

3–etilpentan ⟶ 2 alchene

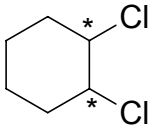
2,2,3–trimetilbutan ⟶ 1 alchenă

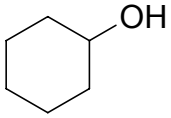
În total sunt: 26 alchene izomere

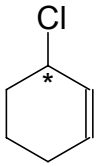
c) 6 izomeri.

16.7 A: ciclohexenă; B: acid adipic

0,4 moli $K_2Cr_2O_7$; 165g H_2SO_4 95%



; 

; 

(±) si *mezo* (±)

Acidul adipic se utilizează la obținerea nailonului 6,6.

16.8 a) 400 m^3 ; b) 63,6 Kg; c) ~ 4 Kmoli

16.9 C_6H_{12}; 4 alchene marginale.

16.10 3–metil–1–butena; a) trimetilenă

b) $CH_3-\underset{\underset{CH_3}{|}}{CH}-\underset{\underset{D}{|}}{CH}-CH_3$ c) 3–metil–2–butanol

16.11 A: toluen B: clorura de benziliden

5,75 Kg toluen; 2,8 m^3 clor

obținerea benzaldehidei

16.12 A: etilbenzen; B: acetofenonă

268,8 L aer

a) *meta*–nitroacetofenonă; b) *orto* şi *para*

c) C: fenil–vinil–cetonă; D: C_6H_5–CO–CHO; E: CH_2O

16.13 A: C_3H_8O, 3 izomeri: 2 alcooli şi un eter

B: acidul acetic

16.14 • FM = $C_4H_{10}O_2$

• 4 alcooli şi 3 eteri

• 1–butanol: $CH_3CH_2CH_2$–MgBr + CH_2O

2–butanol: CH_3CH_2–MgBr + CH_3CHO

izobutanol: $(CH_3)_2CH$–MgBr + CH_2O

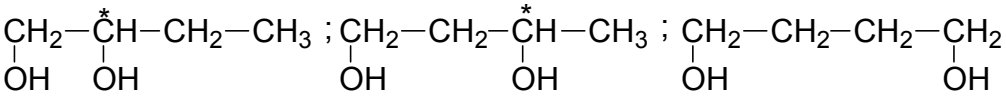
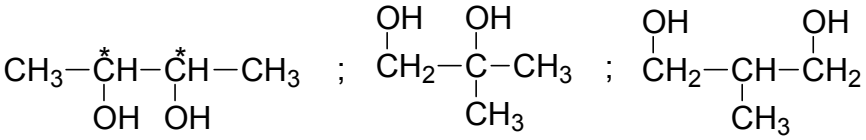
t–butanol: CH_3–MgBr + $(CH_3)_2CO$

metil–propil–eter şi metil–izopropileter: alcooxid + derivat halogenat

eter etilic: $2\ C_2H_5OH \longrightarrow C_2H_5-O-C_2H_5 + H_2O$

16.15 • FM = $C_4H_{10}O_2$

- 6 dioli

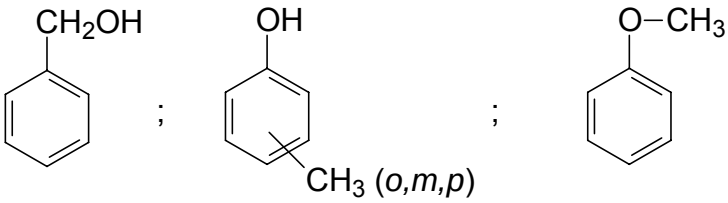
- 2–butenă oxidată cu $KMnO_4$ în mediu bazic (Baeyer)

16.16 a) etenă + propenă

b) 1/5; 13,3% etanol.

c) 13,7%.

16.17 • FM = C_7H_8O

- 

A B (anisol)

- A: toluen +Cl_2/hν, apoi hidroliză

  B: C_6H_5ONa + CH_3Br

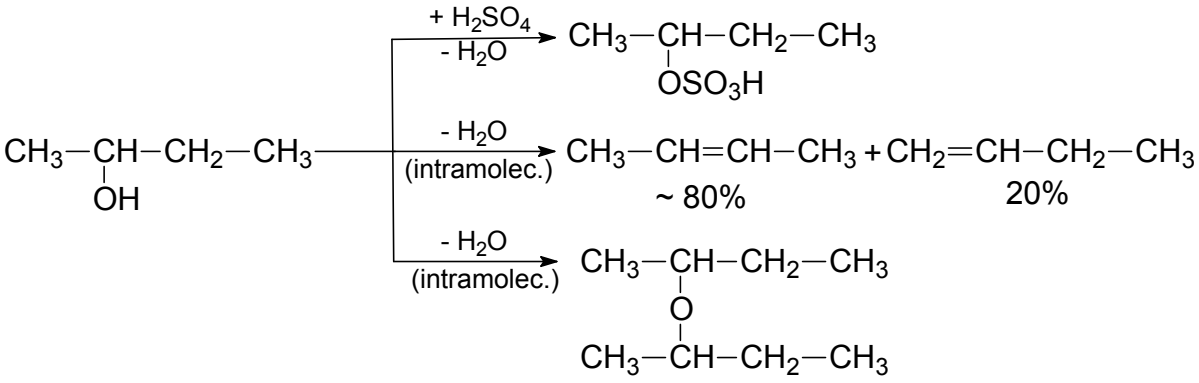
16.18 434,5 g toluen;

C: *p*–crezol $\eta_{global} = \eta_1 \cdot \eta_2 \cdot \eta_3 = 0,6 \Rightarrow 60\%$

Cantitatea de *p*–crezol: 97,2g

16.19 nitrobenzen: 147,6 Kg; *m*–dinitrobenzen: 50,4 Kg; HNO_3 70%: 162Kg

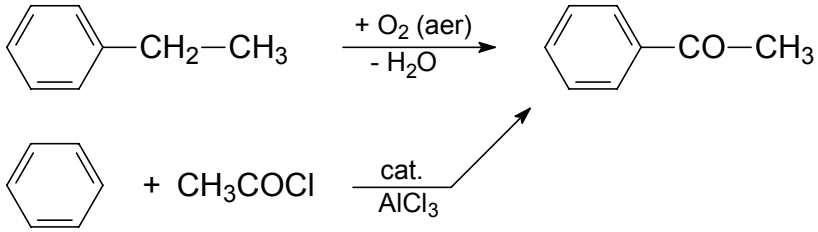
16.20 A: acetona; B: metil-vinil-cetona; C: 2–butanol



16.21 • A: acetofenona; C: α - metilstiren

E, F: fenol şi acetonă

• Obținerea lui A:



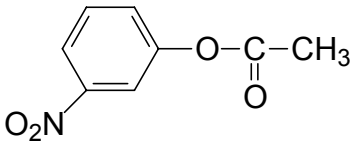
• α -metilstirenul se copolimerizează cu butadienă: rezultă cauciucul Carom

16.22 A: acetat de 2-butil B: 2-butanol

Izomeri:

acid nr. atomi C	alcool nr. atomi C	esteri	esteri optic activi
5	1	4	1
4	2	2	-
3	3	2	-
1	5	8	3

16.23 acetat de fenil;



16.24 Formula moleculară: $C_5H_8O_2$

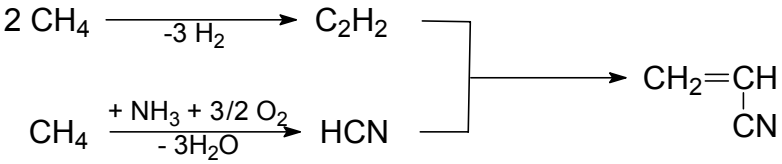
- A: $CH_2=CH-CH_2-COOCH_3$ vinilacetat de metil
- Izomerii: $CH_2=\underset{\displaystyle COOCH_3}{\underset{|}{C}}H-CH_3$ metacrilat de metil

$CH_3-CH=CH-COOCH_3$ crotonat de metil (*cis, trans*)

16.25 a) $C_6H_{12}O_6$

b) glucoza, fructoza

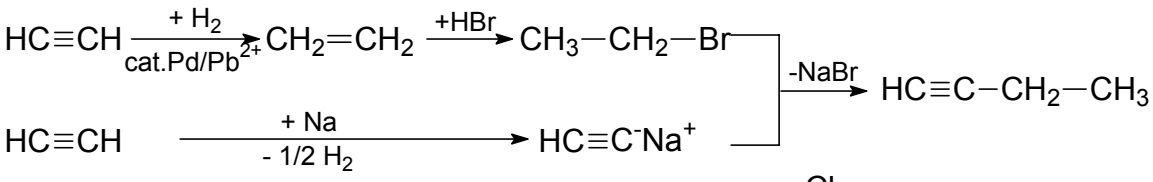
16.26



Randament de obținere: $\eta = \eta_1^2 = 0{,}64 \Rightarrow 64\%$

Cantitatea de nitril: $\frac{4}{3} \times 53 \times 0{,}64 = 45{,}23\,\text{Kg}$

16.27



a) $CH_3-CO-CH_2CH_3$; b) $CH_2=\underset{\displaystyle Cl}{\underset{|}{C}}-CH_2-CH_3$, $CH_3-\underset{\displaystyle Cl}{\underset{|}{\overset{\displaystyle Cl}{\overset{|}{C}}}}-CH_2-CH_3$

c) 1,3,5–trietilbenzen + 1,2,4–trietilbenzen

16.28 a) C: butadiena

b) E: *p*–cloronitrobenzen; F: *o*–cloronitrobenzen

16.29 a) 7,14% CH_4 şi H_2O

21,42% CO; 64,28% H_2

b) 75%; c) 120 Kg.

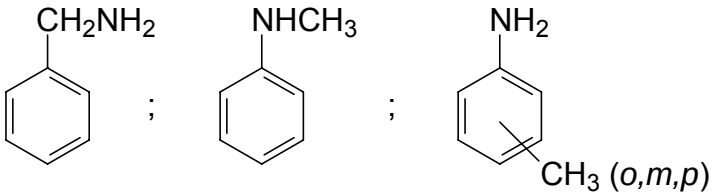
16.30 Benzonitril;

toluen: oxidare, NH_3, t^0C în prezență de P_2O_5

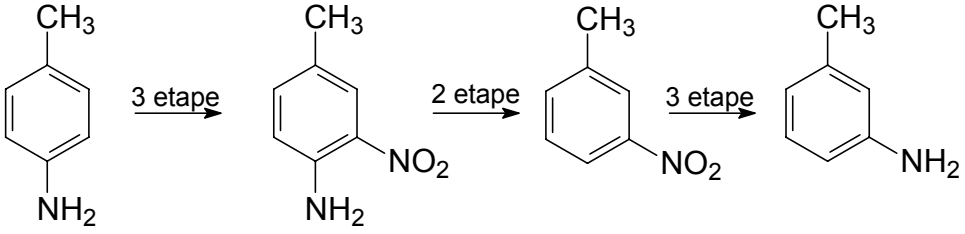
benzen: nitrare, reducere, diazotare, CuCN.

16.31 $C_5H_{11}Cl$ 8 izomeri; 3 atomi de carbon asimetrici

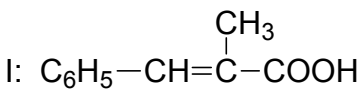
16.32 C_7H_9N;



m–toluidina:



16.33 F: benzaldehida



16.34 A: ciclopentena; C: ciclopentilbenzen

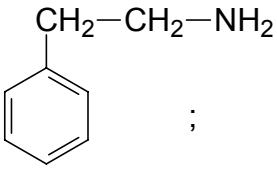
D: 3,4–dimetilciclobutena

E: 2,4–dimetilciclopentena

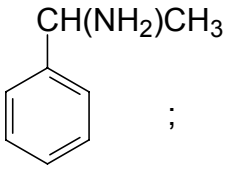
F şi G: (±) şi mezoformă.

16.35 3–metil–1,3–pentadienă

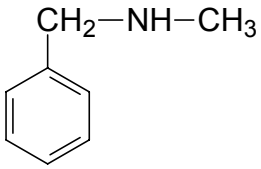
16.36 $C_8H_{11}N$; 5 izomeri



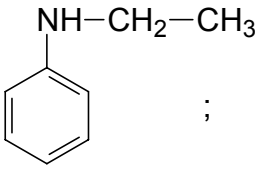
;



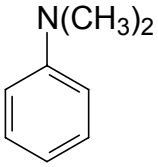
;



(din toluen) (din acetofenonã) (din toluen)



;



(din anilinã) (din anilinã)

16.37 aldehida cinamică: benzaldehidă + acetaldehidă
fenil–vinil–cetona: acetofenonă + formaldehidă

16.38 A: aldehida crotonică
B: etil–metil–cetona

16.39 2–hexina şi 4–metil–2–pentina

16.40 5 izomeri
2 izomeri: $C_6H_5-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-CH=CH-CH_3$ (acetofenonã + acetaldehidã)

$C_6H_5-CH=CH-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-CH_3$ (benzaldehidã + acetonã)

Biblografie: Chimie Organică, Iosif Schiketanz, Chimie organică pentru liceu şi admitere în învățământul superior, Culegere de probleme, Ed Niculescu, Bucureşti, 2004